



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

QC
518
. W64
1893

DIE LEHRE
VON DER
ELEKTRICITÄT.

ERSTER BAND.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

P a p i e r
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

4374

Alexander Ziwel

66

DIE LEHRE

VON DER

ELEKTRICITÄT

VON

Heinrich

GUSTAV WIEDEMANN.

ZWEITE

UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

ZUGLEICH ALS VIERTE AUFLAGE DER LEHRE VOM GALVANISMUS
UND ELEKTROMAGNETISMUS.

ERSTER BAND.

MIT 298 HOLZSTICHEN UND ZWEI TAFELN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1893.

Alex. Zivert
2 vol.
8-31-1922
gt.

Alle Rechte vorbehalten.

INHALT DES ERSTEN BANDES.

I. Allgemeine Eigenschaften der Elektrizität.

	Seite
Historische Einleitung	1
Uebersicht über die ältesten Beobachtungen auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre	3

Erstes Capitel.

Erregung der Elektrizität. Anziehung und Abstossung der beiden Elektricitäten. Leiter und Nichtleiter. Influenz. Elektrischer Strom und seine Wirkungen	13
---	----

Zweites Capitel.

Gesetze der elektrostatischen Wechselwirkung	38
1. Drehwage	38
2. Gesetze der elektrostatischen Anziehung und Ab- stossung	56
3. Vertheilung der Elektrizität auf der Oberfläche der Körper	61
4. Ansammlungsapparate	96
5. Experimentelle Bestimmungen der Capacität	121
6. Anwendung von Ansammlungsapparaten	136
a) Kleist'sche oder Leydener Flasche	136
b) Condensator und Duplicator	146

Drittes Capitel.

Elektroskope und Elektrometer	153
---	-----

II. Elektrizitätserregung durch Berührung heterogener Körper.

A. Leiter.

Grundgesetze des galvanischen Stromes.

Erstes Capitel.

Elektrizitätserregung durch Berührung heterogener Leiter . . .	191
1. Elektrizitätserregung durch Berührung metallisch leitender Körper	192

	Seite
2. Elektricitätserregung bei Berührung metallischer Leiter und Elektrolyte	208
3a. Elektricitätserregung bei der Berührung zweier Metalle mit einem Elektrolyten	212
3b. Galvanischer Strom in einem Kreise von zwei Metallen und einem Elektrolyten	215
4. Elektricitätserregung zwischen Elektrolyten	243
5. Zwei Elektrolyte und ein Metall	245
6. Zwei Elektrolyte und zwei Metalle	247
7. Mit Gas beladene Metalle und Elektrolyte	249
 Zweites Capitel. 	
Apparate	258
 Drittes Capitel. 	
I. Das Ohm'sche Gesetz und Folgerungen aus demselben . . .	271
1. Einleitung	271
2. Ohm'sches Gesetz. Empirische Begründung. Einheiten der Constanten	273
3. Vertheilung der freien Elektricität im Schliessungskreise. Theoretische Ableitung des Ohm'schen Gesetzes	299
4. Stromverzweigung	316
a) In linearen Leitern	316
b) In körperlichen Leitern	323
5. Ladungszeit und Entladungszeit	356
II. Bestimmung des Leitungswiderstandes	376
1. Widerstandseinheiten und Rheostaten	376
2. Bestimmung des Widerstandes metallischer Leiter . .	400
α. Methoden unter Messung von Stromstärken . .	400
β. Nullmethoden	403
3. Bestimmung des Widerstandes der Elektrolyte	438
4. Bestimmung des Widerstandes der galvanischen Elemente	452
5. Angaben über die Leitfähigkeit	459
a) Allgemeines	459
b) Metalle und Legirungen	467
c) Kohle	524
d) Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur	526
e) Manganit, Pyrolusit, Magnetit, Hämatit, Psilomelan	545
f) Schwefelmetalle, Selenmetalle	547
g) Feste und geschmolzene Salze	553
h) Wasserfreie Wasserstoffsäuren, Anhydride der Säuren, organische Verbindungen	567
i) Wasser, Alkohol, Aether und Gemische derselben	575
k) Leitfähigkeit von Salzlösungen	579
A. Qualitative und ältere quantitative Bestimmungen	579
B. Neuere quantitative Bestimmungen	583

	Seite
III. Bestimmung der elektromotorischen Kraft	666
1. Einheit der elektromotorischen Kraft	666
2. Bestimmungsmethoden	672
α . Elektrostatische Methoden	673
β . Galvanische Methoden	676
3. Quantitative Bestimmungen	692
a) Potentialdifferenzen zwischen Metallen	692
b) Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten	703
c) Zwei Metalle in demselben Elektrolyt	719
d) Potentialdifferenz zwischen Elektrolyten	751
e) Elektromotorische Kräfte zwischen zwei Elektrolyten und einem Metall	770
f) Zwei Elektrolyte und zwei Metalle	782
g) Einfluss der Erwärmung	812
h) Zwei Metalle und feste Elektrolyte	815
i) Gasketten	819
k) Vertheilung der Potentialdifferenzen an den Contactstellen in den galvanischen Elementen	830

Viertes Capitel.

Galvanische Elemente	835
I. Elemente mit einem Elektrolyt	835
II. Elemente mit zwei Elektrolyten	858

B. Nichtleiter.

Erstes Capitel.

I. Elektrizitätserregung bei Berührung von Nichtleitern mit Nichtleitern und mit Leitern	894
II. Elektrizitätserregung bei Aenderung des Aggregatzustandes	918
III. Elektrisirmaschinen und Influenzmaschinen	925
1. Elektrisirmaschinen	925
2. Influenzmaschinen	938
IV. Strömungsströme, elektrische Endosmose	982
1. Diaphragmenströme, Strömungsströme	982
2. Elektrische Endosmose	998



1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

!EN

eilung

Einleitung.

Uebersicht über die ältesten Beobachtungen auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre¹⁾.

Die anziehende Kraft des geriebenen Bernsteins war bereits im Alterthume und auch den Arabern²⁾ bekannt, jedoch ohne dass derselben weiter nachgeforscht wurde. Sie wurde gewöhnlich in Gemeinschaft mit der Anziehung des Magnetsteines genannt, und mit dieser zusammengestellt. Die gleiche Eigenschaft wie beim Bernstein war später noch an einer bituminösen Steinkohle (Gagat) wahrgenommen worden.

Der Erste, welcher die Anziehung des geriebenen Bernsteins von der des Magnetsteins mit Bestimmtheit unterschied, und sie mit dem von der griechischen Benennung des Bernsteins [*ἤλεκτρον*³⁾] entlehnten Namen bezeichnete, war W. Gilbert⁴⁾ (um 1600), der auch gleichzeitig das Verzeichniss der durch Reibung elektrisch werdenden Körper sehr ansehnlich vermehrte. Er erwähnt, dass Bernstein durch schnelles, leichtes Reiben mit weichen Wollenzeugen gut elektrisch wird und fand, dass

¹⁾ Die vorstehende historische Uebersicht verdanke ich der Güte meines hochverehrten Collegen Hankel. Einige Nachträge hat freundlichst Herr Dr. Hoppe beigelegt. Dieselbe ist bis zu der Zeit fortgeführt, in welcher auf Grundlage der älteren Beobachtungen die Forschungen in der Elektrizitätslehre nach den fundamentalen Arbeiten von Coulomb, Volta u. A. in exacterer Weise ausgeführt wurden. Diese letzteren, sowie spätere Untersuchungen sind im vorliegenden Werke ausführlicher besprochen. — ²⁾ E. Wiedemann, Zschr. f. phys. u. chem. Unterr. 4, 307, 1891. Beibl. 15, 667.

³⁾ Ueber die Ableitung des Wortes Elektrizität von dem griechischen Wort *ἤλεκτρον*, glänzend, oder dem späteren Namen des Bernsteins, *ἤλεκτρον* (ursprünglich einer Mischung von Gold und Silber), welcher eigentlich (nach einer wenig einleuchtenden Conjectur Buttman's) von dem semitischen Stamm *elek*, „festkleben“, oder von *ἔλκεν*, anziehen, herkommen sollte, daher *ἤλεκτρον* zu schreiben wäre; s. Riess, Reibel. 1, 3 bis 4; Gilbert, Ausgabe v. J. 1628, p. 49, auch Blumner, Technologie und Terminologie der Gewerbe und Künste bei den Griechen und Römern, 2, 301, 1879, G. W.

⁴⁾ *Vim illam electricam nobis placet appellare etc. De Magnete, magneticisque corporibus et de magno magnete telluri, physiologia nova plurimis et argumentis et experimentis demonstrata*, 1600, Lib. II, Cap. II.

Edelsteine, Glas, Harz, Schwefel u. s. w. nach dem Reiben eine auf einer Spitze nach Art der Magnetnadel schwebende leichte Metallnadel anziehen. Ebenso wie feste Körper wurden auch Wasser und Oele angezogen. Dagegen glaubte Gilbert, dass die Luft einer solchen Anziehung nicht unterläge, weil eine Flamme durch die Annäherung eines geriebenen Bernsteins nicht in Bewegung gesetzt wurde¹⁾. Bei feuchter Luft gelangen die Versuche weniger gut als bei trockner; dagegen hinderte Oel auf der Oberfläche des geriebenen Körpers die Erregung der Elektrizität nicht.

Eine sehr wesentliche Erweiterung erfuhr die Kenntniss der elektrischen Erscheinungen durch O. v. Guericke (1671); jedoch scheinen seine Versuche von den Zeitgenossen nicht beachtet oder nicht verstanden worden zu sein. Er benutzte zur Erregung der Elektrizität eine Schwefelkugel, die, auf eine eiserne Axe gesteckt und mittelst dieser, in einem Gestelle liegend, in Umdrehung gesetzt werden und nach dem durch die aufgelegte Hand erfolgten Reiben herausgenommen werden konnte. Er beobachtete, dass eine Flaumfeder erst angezogen, dann wieder abgestossen wurde, dass die in der Luft schwebende Feder dabei ihre Fasern ausspreizte, dass sie beim Herumbewegen der Schwefelkugel ihr stets dieselbe Seite zukehrte, dass sie in diesem Zustande eine Anziehung auf genäherte Körper ausübte, jedoch mit Ausnahme einer Flamme, vor welcher sie gewissermaassen floh und an die Schwefelkugel zurückeilte. Als er die elektrische Schwefelkugel dem unteren Ende eines aufgehängten leinenen Fadens näherte, wich letzteres dem genäherten Finger aus. Als er einen ungefähr eine Elle langen leinenen Faden mit seinem oberen Ende an einem spitzen Holze befestigte, erhielt das untere Ende die Eigenschaft, kleine Körper anzuziehen, wenn er die geriebene Schwefelkugel dem oberen Ende näherte. Im Dunkeln sah er bei Annäherung des Fingers an die geriebene Kugel ein Licht, wie wenn Zucker zer schlagen wird, und beobachtete das Knistern beim Reiben²⁾. Er hat also die Abstossung, die Uebertragung des elektrischen Zustandes durch Berührung und die durch Annäherung in Leitung erzeugte Vertheilung, sowie das elektrische Licht beobachtet.

Die Mitglieder der Accademia del Cimento fanden sodann, sowie auch später Boyle³⁾, dass die Anziehung zwischen einem elektrischen

¹⁾ Schon Gilbert lehrt, dass der von einer Flamme dem Bernstein zugeführte warme Hauch (halitus) die elektrische Kraft zerstört, ebenso sagt er, dass die Anziehung auf andere Körper nicht durch eine Flamme hindurchgehe. Dass die Flamme dem geriebenen Bernstein die elektrische Kraft entzieht, beobachteten auch die Mitglieder der Florentiner Akademie (1667).

²⁾ O. v. Guericke schliesst den Abschnitt, welcher über die an der geriebenen Schwefelkugel beobachteten Erscheinungen handelt, mit den Worten: Jam alia obstrusa, quae in hoc globo manifestantur, silentio praetereamus (Exper. nova Magdeb. 1672, Libr. IV, Cap. XV, p. 150). — Accademia del Cimento. Ausgabe von Musschenbroek.

³⁾ Rob. Boyle, De mechanica electricitatis productione. Genev. 1694.

Körper und dem genäherten Körper gegenseitig ist, und dass die Anziehung eines geriebenen Bernsteins auch im luftverdünnten Raume erfolgt.

Newton¹⁾ (1675) rieb eine auf einem messingenen Ringe von $\frac{1}{8}$ Zoll Höhe horizontal auf einen Tisch gelegte Glastafel auf der oberen Seite und beobachtete, dass die auf dem Tische unterhalb der Glasplatte liegenden Papierschnitzel angezogen wurden, dass also die an der oberen Seite des Glases erzeugte Elektrizität ihre Wirkung durch die Glasplatte hindurch ausübte. Er hat auch die Ummagnetisirung von Magnetnadeln durch Blitzschläge (1676, 1681) beobachtet.

Den mit dem elektrischen Funken verbundenen Schall hat zuerst O. v. Guericke, dann Wall (1698)²⁾ wahrgenommen, und er äussert dabei, dass dieses Licht und dieses Knistern einigermaassen Blitz und Donner darzustellen scheinen. Auch hat Wall den nahen Zusammenhang zwischen Licht und Elektrizität gelehrt.

Hawksbee³⁾ bediente sich (1709) zur Erzeugung der Elektrizität anstatt der von O. v. Guericke angewandten Schwefelkugel einer Glaskugel, welche ebenfalls durch Auflegen der Hand gerieben wurde. Er entdeckte das Leuchten luftleerer Glaskugeln, welche in der Nähe von elektrischen Körpern bewegt wurden, nachdem zuvor schon Picard⁴⁾ (1676) zufällig das durch Schütteln des Quecksilbers in luftleeren Räumen erzeugte Licht wahrgenommen hatte. Auch bemerkte er die eigenthümliche Empfindung, welche entsteht, wenn man das Gesicht einem elektrischen Körper nähert. Hawksbee hat ferner gezeigt, dass sich die Elektrizität nur auf der Oberfläche der Körper ansammelt, und die „influence“, d. h. Influenzwirkungen der Elektrizität beobachtet (1707). Er zeigt, dass bei elektrischen Versuchen wesentlich die relative Feuchtigkeit der Luft eine Rolle spielt, und beobachtete die beim Erstarren von Wachs in isolirenden Gefässen auftretende, sogenannte freiwillige Elektrizität (vgl. Wilke).

Von grösster Wichtigkeit für die weitere Entwicklung der Elektrizitätslehre wurde die von Stephen Gray⁵⁾ 1729 gemachte Entdeckung, dass gewisse Körper die Fortpflanzung des elektrischen Zustandes durch sich hindurch gestatten, während andere dieselbe verhindern, und er benutzte auch sofort die letztere Eigenschaft, um Körper, welche von Nichtleitern getragen wurden, selbst lebende Wesen, zu elektrisiren. An einer an ihren Enden mit stumpfen Spitzen versehenen und durch seidene Schnüre isolirten eisernen Stange beobachtete er beim Annähern einer geriebenen Glasröhre an beiden Enden ein sich in Form eines Kegels ausbreitendes Licht. Die Anziehung der Flüssigkeiten zeigte er durch die Wirkung der elektrischen Röhre auf eine in der Luft schwebende.

¹⁾ Newton, Phil. Trans. of the Roy. Soc. London 1675.

²⁾ Wall, Phil. Trans. 1698.

³⁾ Hawksbee, Phil. Trans. 1705; Physico-mechanical experiments, 1709.

⁴⁾ Picard, Anciennes Mém. Par. T. II.

⁵⁾ St. Gray, Phil. Trans. 1731, 1732, 1735, 1736.

Blase aus Seifenwasser und an einer isolirt aufgestellten Schale voll Wasser. Er construiert den Isolirschemel aus Glas und Harz, unterscheidet das Licht des Funkens und das Büschellicht.

Dufay¹⁾ zog aus dem Körper eines durch seidene Schnüre isolirten und elektrisirten Knaben zur grossen Bestürzung der Umstehenden Funken; ebenso aus einer Katze, welche, auf einem seidenen Kissen sitzend, mit der Hand gestrichen war. Er wies (1734) nochmals die bereits von O. v. Guericke gefundene Thatsache nach, dass isolirte Körper nach Berührung mit einer durch Reibung elektrisirten Röhre von dieser zurückgestossen werden, und fügte die wichtige Entdeckung hinzu, dass zweierlei Modificationen der Elektricität existiren (Glas- und Harzelektricität), mit der Eigenschaft begabt, dass zwei Körper, welche dieselbe Elektricität enthalten, sich zurückstossen, dagegen zwei Körper, von denen der eine Glas- und der andere Harzelektricität besitzt, sich gegenseitig anziehen. Er erkannte, dass die von einem elektrischen Körper mitgetheilte Elektricität mit der auf diesem Körper vorhandenen Elektricität gleichartig war, und leitete die Elektricität von einem Körper zu einem anderen, 10 bis 12 Zoll entfernten durch eine in den Zwischenraum gestellte Flamme.

Desaguliers²⁾ führte die Benennung Leiter (Conductor) ein. Er war der Ansicht, dass Theilchen der reinen Luft sich stets in einem glaselektrischen Zustande befänden, und im Winter wegen der geringeren Menge der vorhandenen Wasserdämpfe stärker elektrisch wären als im Sommer. Er beobachtete, dass auch Isolatoren, wenn auch nur auf der Berührungsstelle, elektrisch werden können und der Docht einer ausgeblasenen Kerze elektrisch ist.

Der fortdauernde Gebrauch von Glasröhren anstatt der von Hawksbee angewandten Kugeln war jedenfalls durch den Umstand veranlasst, dass als Reibzeug stets die Hand diente, und eine Röhre damit besser umspannt und gerieben werden konnte als eine Kugel. Bose³⁾ benutzte (1742) aber wieder Glaskugeln und fügte auch den sogenannten ersten Conductor (eine eiserne oder blecherne Röhre) hinzu. Die Zuleitung von der elektrischen Kugel zu der Röhre vermittelte er durch ein in das der Kugel zugewandte Ende der Röhre gelegtes Bündel Flachsfäden. Er entzündete mit dem Funken des Conductors Schiesspulver. Gordon⁴⁾ ersetzte die Kugel durch einen Cylinder. Er erfand das elektrische Glockenspiel, das Flugrad und beobachtete das Zerstäuben eines Wasserstrahles aus einem Springbrunnen. Winkler⁵⁾ wandte anstatt der Hand ein mit Haaren ausgestopfted ledernes Kissen als Reibzeug an und presste es, statt mit der Hand, durch eine leichte Feder

¹⁾ Dufay, Mém. Par. 1733, 1734.

²⁾ Desaguliers, Phil. Trans. 1739.

³⁾ Bose, De electricitate. Vitb. 1744.

⁴⁾ Gordon, Phaenomena electricitatis exposita. 8^o. Erford 1744.

⁵⁾ Winkler, Gedanken von den Eigenschaften u. s. f. der Elektricität. 1744.

gegen den Glaszylinder der Maschine. Waitz¹⁾ (1744) fand die Elektricität der Glasröhren besonders stark, wenn er sie mittelst eines mit Wachs bestrichenen und mit Oel benetzten Tuches rieb. Canton²⁾ bestrich später das Kissen mit einem Amalgam aus Quecksilber und Zinn und etwas spanischer Kreide. Er wies dann nach, dass derselbe Körper durch Reiben je nach seiner speciellen Beschaffenheit, Temperatur und Oberfläche und der Natur des Reibzeuges positiv und negativ elektrisch werden kann. Dass auch bei Reibung scheinbar gleicher Körper an einander Elektricität erzeugt werden kann, wurde von Aepinus beobachtet (s. w. u.). Ludolff³⁾ gelang es, durch den elektrischen Funken Aether zu entzünden. Winkler that dies durch einen Funken aus seinem Finger, während Watson⁴⁾ auch durch den Finger einer auf dem Erdboden stehenden Person, welche denselben dem elektrischen Aether näherte, die Entzündung veranlasste. Gralath⁵⁾ entzündete den Dampf eines eben ausgeblasenen Lichtes. Krüger⁶⁾ fand, dass die rothen Blumenblätter des Mohns an den von dem elektrischen Funken getroffenen Stellen entfärbt wurden.

E. von Kleist⁷⁾ elektrisirte (am 11. Oct. 1745) einen Nagel oder starken Messingdraht, welcher in einem in der Hand gehaltenen, aussen recht trockenen Medicingläschen stand, und vermochte mit demselben Weingeist zu entzünden. Bei Annäherung des Fingers an den Draht erfolgte ein erschütternder Schlag. Am besten gelang der Versuch, wenn sich in dem Glase etwas Quecksilber oder Weingeist befand. Einen ähnlichen starken Schlag erhielt fast um dieselbe Zeit Cunaeus⁸⁾ in Leyden, als er das Wasser eines in der Hand gehaltenen Glases elektrisirt hatte und mit der anderen Hand den Draht, welcher die elektrische Röhre mit dem Wasser verband, hinwegnehmen wollte. Gralath⁹⁾ wies nach, dass die äussere Belegung der Flasche abgeleitet sein musste und leitete (1746) den elektrischen Schlag durch eine Reihe von 20 Personen und zwischen ihnen befindlichen Leitern. Er wandte auch zuerst mehrere Gläser zur Batterie vereint an. Watson zeigte, dass die Stärke des Schlages nicht im Verhältniss der specifischen Gewichte der Flüssigkeiten in den Gläsern zunahm, wenn Quecksilber statt Wasser hinein gegossen wurde, wohl aber mit der Grösse der Fläche, in welcher der Leiter die Aussenseite berührte.

Bevis¹⁰⁾ überzog die Gläser aussen bis auf einigen Abstand vom Rande mit Blei- oder Zinnfolie, Watson auch innen. Smeaton¹¹⁾

¹⁾ Waitz, Abhandl. von der Elektricität und deren Ursachen. 4^o. Berlin 1848. — ²⁾ Canton, Phil. Trans. 1762. — ³⁾ C. F. Ludolff le jeune Misc. Berol. 1745. — ⁴⁾ Watson, Phil. Trans. 1747, 1748. — ⁵⁾ Gralath, Geschichte der Elektricität II, p. 438. — ⁶⁾ Krüger, Geschichte der Erde. Halle 1746. — ⁷⁾ v. Kleist s. Krüger l. c. und Gralath, Abh. d. Naturf. Ges. in Danzig I, 1747. — ⁸⁾ Cunaeus u. Pieter van Musschenbroek, Brief an Réaumur 1746, s. auch Mém. de l'Académie de Paris, 1746. — ⁹⁾ Gralath, Abh. d. Naturf. Ges. in Danzig. I, 1747. — ¹⁰⁾ Bevis s. Priestley, Gesch. d. Elektricität u. Watson, Phil. Trans., 1747 u. 1748. — ¹¹⁾ Smeaton s. Priestley, Gesch. d. Elektr., p. 62.

belegte eine Glasscheibe auf beiden Seiten bis auf einen Zoll vom Rande mit Metallfolie, also wie die Franklin'sche Tafel.

Le Monnier¹⁾ fand, dass die Fortleitung der Elektrizität durch einen 1900 Toisen (etwa 974 m) langen Draht in weniger als $\frac{1}{4}$ Secunde Zeit erfolgte. Le Monnier wiederholte diesen Versuch und beobachtete sodann, dass die Elektrizität, welche sich auf leitenden Körpern anhäuft, nicht im Verhältniss ihrer Massen, sondern ihrer Oberfläche steht, und dass dabei diejenigen am meisten Elektrizität aufnehmen, deren Oberfläche sich mehr in die Länge erstreckt.

Gralath und Ellicot²⁾ schlugen vor, die Stärke der Elektrisirung eines Körpers durch das Gewicht zu messen, welches in die eine Schale einer Wage gelegt werden muss, um die andere oberhalb des elektrischen Körpers befindliche Schale zu heben.

Hawksbee und darauf Dufay maassen dieselbe Grösse durch die Divergenz zweier Fäden, welche Nollet³⁾ auf eine Kreistheilung projecirte und Waitz unten mit zwei Metallplättchen versah.

Während Franklin fälschlich behauptete, ein Leiter müsse in der elektrischen Atmosphäre eines elektrischen Körpers auf der ganzen Oberfläche die Elektrizität des letzteren aufnehmen, spricht Canton⁴⁾ (1753) ganz bestimmt aus, dass das jenem Körper zugewandte Ende eines Leiters die entgegengesetzte zeige. Diese Thatsache ist dann weiter durch Wilke⁵⁾, besonders aber durch Aepinus⁶⁾ festgestellt worden. Er construirte im Verein mit Wilke eine elektrische Tafel, deren isolirende Schicht aus Luft statt aus Glas gebildet war, und zeigte, dass Leiter und Nichtleiter sich nur durch die Grösse des Widerstandes unterscheiden, den sie dem Elektrizitätsübergang entgegenstellen. Wilke zeigte sogar die Schichtung der Elektrizität in Isolatoren, ähnlich wie später Faraday.

Lullin⁷⁾ nahm wahr, dass, wenn ein elektrischer Funke zwischen zwei Spitzen überschlägt, und zwischen und an dieselben ein Stück Papier gelegt wird, die Durchbohrung an der negativen Spitze erfolgt. Watson⁸⁾ fand den leichten Durchgang der Elektrizität durch luftverdünnte Räume, und Lane⁹⁾ beobachtete ein Nachleuchten des Marmors, wenn über ihn ein elektrischer Schlag hinweg gegangen war. Canton stellte darauf einen phosphorescirenden Körper, einen sogenannten Phosphor, dar, auf welchem das durch den elektrischen Funken erzeugte Leuchten noch viel länger anhielt.

Aus der Wahrnehmung, dass eine durch einen Harzkuchen isolirte Person, wenn sie eine Glasröhre reibt, und auch selbst die Funken aus

¹⁾ L. G. le Monnier, Mém. de l'Acad. de Paris, 1746, 1747. — ²⁾ Ellicot, Phil. Trans. 1747 bis 1748; auch Gralath-Fischer, Gesch. d. Elektr. 5, 543. — ³⁾ Nollet, Abhandlungen meist in den Mémoires der Pariser Academie. — ⁴⁾ Canton, Phil. Trans. 1753. — ⁵⁾ Wilke, De electricitatibus contrariis. Rostock 1757. — ⁶⁾ Aepinus s. Fischer, Gesch. d. Physik 5, 736. — ⁷⁾ Lullin, Dissertatio physica de electricitate. Genève 1766. — ⁸⁾ Watson, Phil. Trans. 1851. — ⁹⁾ Lane s. Priestley, Gesch. der Elektr., S. 197.

derselben zieht, nicht elektrisch wird, schloss Franklin ¹⁾ (und ungefähr um dieselbe Zeit auch Watson), dass die Elektrizität durch das Reiben der Röhre nicht erzeugt, sondern nur anders vertheilt wird. Franklin betrachtete die Elektrizität als ein aus sehr feinen Theilchen bestehendes allgemeines Element, von welchem jeder Körper im gewöhnlichen Zustande eine bestimmte Menge enthält. Beim Reiben geht dasselbe aus dem Reibzeug in die Glasröhre über; letztere enthält dann mehr, das Reibzeug weniger als das normale Quantum. Den ersten Zustand bezeichnete er mit plus oder positiv, den zweiten mit minus oder negativ. Die Theilchen der elektrischen Materie stossen sich gegenseitig ab, werden aber von der gewöhnlichen Materie angezogen. Wird die elektrische Materie einer Kugel vermehrt, so legt sich der Ueberschuss auf die Oberfläche und bildet eine elektrische Atmosphäre; im Inneren eines hohlen Leiters findet sich nach Franklin ²⁾ keine Elektrizität. Die Gestalt jener Atmosphäre richtet sich nach der Form des Körpers: bei einer Kugel ist das Bestreben der elektrischen Materie, dieselbe zu verlassen, an allen Punkten gleich gross; bei einem Würfel kann sie leichter aus den Ecken als aus der Mitte der Flächen abgeleitet werden; am leichtesten entweicht sie aus Spitzen, weil für die an dem äussersten Ende gelegenen elektrischen Theilchen die sie anziehende und festhaltende materielle Unterlage fehlt. Da bei negativ elektrischen Körpern die elektrische Materie mehr in ihr Inneres zurückgezogen ist, so geben sie nicht so weite Schlagweiten als positiv elektrische. Auch ist der Lichtbüschel an positiven Spitzen grösser und länger als an negativen. Sehr verwundert war Franklin über die Wahrnehmung, dass nicht bloss zwischen positiv, sondern auch zwischen negativ elektrischen Körpern eine Abstossung eintritt.

Die elektrische Materie durchdringt nach Franklin's Auffassung die Metalle (Leiter), dagegen vermag sie trotz ihrer Feinheit das Glas (Nichtleiter) nicht zu durchdringen, wird aber von der Masse desselben angezogen und auf seiner Oberfläche verdichtet; sie ist daselbst wie eine flüssige Substanz festgehalten.

Wird eine Glasröhre gerieben und dadurch ihre Oberfläche etwas ausgedehnt, werden also die Abstände ihrer Theilchen etwas vergrössert, so ist dadurch Raum gegeben für eine grössere Menge Elektrizität, welche das Reibzeug liefert. Nach dem Aufhören des Reibens ziehen sich aber die Zwischenräume im Glase wieder zusammen und pressen den Ueberschuss an elektrischer Materie aus, der sich nun als Atmosphäre auf die Oberfläche legt.

Während sich nach Franklin das Quantum der elektrischen Materie in den Leitern beliebig vermehren und vermindern lässt, ist eine solche Zu- oder Abnahme bei den Nichtleitern (dem Glase) nicht

¹⁾ Franklin, Works by Jared Sparks. 10 Vol. 8°. Boston 1840. —

²⁾ Franklin, Exp. and observ. 5. ed., 129. Werke, 1, 186, 1780.

möglich. Bei einer nicht geladenen elektrischen Flasche oder Tafel hat jede Seite des Glases eine gleiche Menge elektrischer Materie. Die auf beiden Seiten befindlichen elektrischen Theilchen üben durch das Glas hindurch eine Abstossung auf einander aus; dieselbe wird jedoch durch die Anziehung des Glases aufgehoben. Wird nun aber die elektrische Materie auf der einen Seite des Glases vermehrt, so übt sie eine stärkere Abstossung auf die Theilchen der anderen Seite aus; es muss daher (abgesehen von dem Widerstande, mit welchem das Glas seine ursprüngliche Elektrizität abgibt) auf dieser zweiten Seite ebenso viel elektrische Materie entweichen, wie der ersten zugeführt worden. Wird die innere Seite der Flasche positiv geladen, so nimmt die äussere also den negativen Zustand an; das ursprünglich im Glase vorhandene Quantum elektrischer Materie wird somit beim Laden der Flasche nicht geändert, sondern nur in anderer Weise vertheilt. Durch besondere Versuche überzeugte sich Franklin, dass bei einer geladenen Flasche die elektrische Materie nicht in dem in derselben befindlichen Wasser oder bei einer geladenen Tafel nicht in den metallischen Belegen sitzt, sondern auf der Glasoberfläche haftet.

Versuche über die gegenseitige Abstossung und Anziehung gegen einander geriebener schwarzer und weisser seidener Strümpfe oder Bänder veranlassten Symmer¹⁾ 1759 entgegengesetzt der Franklin'schen Ansicht von der Existenz nur einer elektrischen Materie, zwei von einander verschiedene elektrische Flüssigkeiten anzunehmen; die Theilchen einer jeden stossen einander ab, die Theilchen der verschiedenen Fluida ziehen sich dagegen an.

Von der Thatsache ausgehend, dass das bewegte Meer öfter leuchtet, gelangte Franklin durch eine Reihe von, freilich später von ihm selbst als unberechtigt anerkannten Schlussfolgerungen zu der Ansicht, dass die aus dem Meere aufsteigenden Wasserdämpfe elektrische Materie mit sich nehmen, und so die Veranlassung von Gewittern würden. Franklin wies dann das Uebereinstimmende in der Form und Wirkung der Blitze und der elektrischen Entladungen nach, und schlug die Anwendung von Spitzen, welche durch eine Metallleitung mit der Erde in Verbindung gesetzt sind, vor, um die Elektrizität der Gewitter für die Wohnungen der Menschen unschädlich zu machen. Zugleich gab er in einer isolirt im Freien aufgestellten, mit Spitze versehenen Stange ein Mittel an, um zu entscheiden, ob die Wolken, welche Blitze erzeugen, elektrisch sind oder nicht. Eine solche Beobachtung wurde zuerst am 10. Mai 1752 an einer von d'Alibard nach Franklin's Angabe aufgerichteten Stange mit Erfolg ausgeführt, während Franklin noch in demselben Jahre selbst die Elektrizität der Gewitterwolken durch einen mit einer metallischen Spitze versehenen Drachen nachwies. Die Versuche mit dem Drachen wurden dann in Frankreich im Jahre 1753 von de Romas²⁾, welcher

¹⁾ Symmer, Phil. Trans. 1759. Vier Abhandlungen. — ²⁾ De Romas, Mém. des savants étrangers. II. 1755.

eine Schnur mit eingedrehtem, dünnem Eisendrahte anwandte, mit dem grossartigsten Erfolge wiederholt.

Franklin brachte auf seinem Hause eine eiserne Stange an und schaltete in deren Leitung zur Erde ein sogenanntes elektrisches Glockenspiel ein. Er beobachtete, dass auch schon bei darüber hingehenden Wolken, wenn gar kein Blitz sichtbar wurde, die Stange elektrisch war, und fand, dass die Wolken meist negativ, zuweilen aber auch positiv waren.

Im Anschluss an seine Theorie erklärte er sich die negative Elektrizität der Wolken, indem er annahm, dass durch die Ausdehnung des Wassers beim Verdunsten die Capacität für die Aufnahme des elektrischen Fluidums vergrössert werde, die Wolke also negativ erscheinen müsse; wobei er freilich nicht einzusehen vermochte, warum das Wasser bei seinem Uebergange in Dampf nicht aus den flüssigen Theilen die ihm fehlende elektrische Materie aufnahm. Dass auch bei heiterem Himmel die aufgerichteten isolirten Stangen Elektrizität zeigen, wies zuerst Le Monnier nach.

Aus der Analogie „des elektrischen Eies“ von Grunnert in Biala mit den Erscheinungen des Nordlichtes erklärt Winkler das letztere für ein elektrisches Phänomen.

Hiermit sind wir bis zu der Zeit gelangt, in der Coulomb, Volta u. A. die Forschung auf dem Gebiete der Elektrizität weiter führten und durch Verknüpfung der mathematischen und experimentellen Behandlung auch diesen Gebieten der Physik im Gegensatze zu der früheren rein experimentellen Behandlung denselben streng wissenschaftlichen Charakter gaben, wie sie ihn bereits früher die Mechanik und Optik erhalten hatten.

Erstes Capitel.

Erregung der Elektricität. Anziehung und Abstossung der beiden Elektricitäten. Leiter und Nichtleiter. Influenz. Elektrischer Strom und seine Wirkungen.

Wir wollen zunächst eine Uebersicht der Erscheinungen und eine schematische Beschreibung einiger der hauptsächlichsten Apparate geben, deren Kenntniss für das folgende erforderlich ist.

Eine Wage mit kurz aufgehängten und unten mit Haken versehenen Schalen, Fig. 1 (a. f. S.), wird einerseits mit einer horizontalen kreisförmigen, an einen Glasstab von etwa 8 cm Länge angekitteten Glasplatte G von etwa 7 cm Durchmesser, andererseits mit einer ebensolchen Holzplatte A belastet und äquilibrirt. Die Holzplatte ist mit einer dünnen Lederscheibe beklebt, die ein wenig angefettet und dann mit Spiegelamalgam, welches man unter Zusatz von etwas Quecksilber fein zerrieben hat, oder einem Amalgam von Zinn und Zink, sogenanntem Kienmayer'schen Amalgam (s. w. u.), bestrichen ist. Zwei den Platten G und A ganz gleiche Glas- und Amalgamplatten G_1 und A_1 sind an Glasstäben befestigt, mit denen sie in Holzständer eingesteckt werden können. Die Glasstäbe sind mit Schellackfirniss lackirt ¹⁾.

Nähert man die eine oder andere der Platten G_1 oder A_1 einer der Platten G oder A , so findet keine merkliche Einwirkung derselben auf einander statt; ebenso wenig, wenn man die Amalgamplatten A und A_1 oder die Glasplatten G und G_1 vorher an einander gerieben hat.

Legt man aber z. B. an die Glasplatte G die Amalgamplatte A_1 und hebt die Platten oder schiebt sie seitlich von einander ab, so wird, wenn nach Entfernung der Platte A_1 wiederum die Platte G der Platte A in paralleler Lage genähert wird, die letztere von ersterer angezogen. Eine

¹⁾ Statt die Platten G und A an einem Wagebalken aufzuhängen, kann man sie auch in verticaler Lage an einem auf einer Stahlspitze schwebenden Glasstabe befestigen, sie mit den ebenfalls an Glasstäben befestigten entsprechenden Platten G_1 und A_1 reiben und dann die Anziehungen und Abstossungen studiren (vergl. Fig. 2 auf Seite 15).

gleiche Anziehung ergibt sich nach der Berührung und Trennung der Platten G_1 und A nach Entfernung der Platte A_2 .

Nähert man dann die Platte A der Platte A_1 oder G der Platte G_1 , so stoßen sie sich ab.

- 2 In den Eigenschaften der Platten ist also durch die Berührung und Trennung eine gewisse Aenderung vorgegangen. Um zunächst einen Ausdruck für dieselbe zu gewinnen, sagen wir, die Platten seien elektrisch geworden oder „elektrisiert“, oder sie haben sich mit einem Agens, Elektrizität, beladen, welches ihr verändertes Verhalten bedingt. Da die Trennung der Platten meist unter Reibung stattfindet, pflegt man dies Agens auch „Reibungselektrizität“ zu nennen,

Fig. 1.

ohne dass damit festgestellt wird, dass in der That eine Reibung zur Erzeugung ihres veränderten Zustandes erforderlich sei.

Um ferner die Gegensätzlichkeit, welche sich gewissermaassen durch die Anziehung der elektrisirten Glas- und Amalgamplatten kundgibt, zu bezeichnen, schreiben wir der einen Platte, z. B. der Glasplatte, eine Ladung mit positiver, der anderen, der Amalgamplatte, eine Ladung mit negativer Elektrizität zu¹⁾. Beide Elektrizitäten waren vor der Berüh-

¹⁾ S. die ursprüngliche Ableitung dieser Bezeichnungen von Franklin in der Einleitung, S. 9.

rung der beiden heterogenen Platten in ihnen verbunden, und zwar in gleichen Quantitäten, so dass sie, wie gleich grosse positive und negative Zahlen bei der Addition zu Null, so auch zu „Nullelektricität“ vereint waren, die nach aussen keine Wirkung äussert und sich erst bei der Berührung, bez. dem Entlanggleiten der Platten an einander in ihren positiven und negativen Bestandtheil spaltet.

Elektricitäten von gleichem Vorzeichen nennt man gleichnamige, solche mit entgegengesetztem ungleichnamige.

Wir lassen vorläufig die Natur des Agens Elektricität selbst ganz unbestimmt, so dass jene entgegengesetzten, aber gleichen Quantitäten

Fig. 2.

positiver und negativer Elektricität ebensowohl andeuten können, dass sich die beiden heterogenen Körper mit zwei vorher vereinten, einander anziehenden, etwa dem Lichtäther ähnlichen Stoffen beladen haben, oder auch, dass sich in den Körpern gleiche, aber entgegengesetzte Zustände, z. B.

Spannungen oder Schwingungen irgend eines Mediums, gebildet haben.

Aus den §. 1 angeführten Versuchen folgt demnach:

Gleichnamig elektrische Körper stossen sich gegenseitig ab, ungleichnamig elektrische Körper ziehen sich gegenseitig an.

Reiben wir zwei beliebige, an Glasstäben befestigte Platten oder auch 3 anders gestaltete Körper von anderen Stoffen an einander und nähern den einen oder anderen der mit der Amalgamplatte A_1 geriebenen, beweglich aufgehängten Glasplatte G , so wird dieselbe jedesmal von dem einen der beiden an einander geriebenen Körper angezogen, von dem anderen abgestossen. Die mit der Glasplatte G_1 geriebene beweglich aufgehängte Amalgamplatte A wird umgekehrt von dem ersten Körper abgestossen, von dem zweiten angezogen. Wir müssen daraus schliessen, dass auch diese Körper sich bei der Berührung mit den entgegengesetzten Elektricitäten geladen haben. Die Körper, welche dabei die mit Amalgam geriebene Glasplatte G anziehen, die mit Glas geriebene Amalgamplatte A abstossen, sind negativ, die, welche sich umgekehrt verhalten, positiv elektrisch geworden.

So werden trockenes Holz, Metalle, Harze, Schwefel, Hartgummi (Ebonit) durch Reiben mit Pelzwerk negativ, letzteres positiv elektrisch. Man kann daher auch die Platten G und A des Apparates Figur 1 durch

mit Pelz bekleidete Holzplatten und Ebonitplatten ersetzen. Aehnlich werden Harze, sowie auch Schwefel durch Reiben mit Wolle, Seide, Leinen, Papier und Metallen negativ, letztere positiv u. s. f.

4 Auch Pulver, welche durch Siebe oder Netze getrieben werden, elektrisiren sich hierbei. Wird ein in einem Pulverglase enthaltenes Gemisch von fein gepulverter Mennige und Schwefel durch ein über den Hals des Glases gespanntes Stück dichtes Gazezeug gebeutelt, so wird der Schwefel negativ, die Mennige positiv elektrisch. Streut man das Pulver auf positiv und negativ elektrische Körper, z. B. auf Glas- und Harzplatten, die etwa mit Amalgam oder Pelz gerieben sind, so wird dabei der gelbe Schwefel von ersteren, die rothe Mennige von letzteren angezogen und haftet auf ihnen beim Umkehren der Platten. Man kann auf diese Weise in vielen Fällen sehr gut die Art der Elektrisirung der Körper erkennen. — Die näheren Angaben hierüber werden wir später besprechen.

5 Wir reiben nochmals die Glas- und Amalgamplatten des Apparates Fig. 1 an einander, stellen die am Glasstiel befestigte Amalgamplatte A_1 in einer bestimmten Entfernung unter die Platte A und bringen durch aufgelegte Gewichte die Wage zum Einstehen, wodurch wir zugleich die Grösse der Abstossung messen. Wir berühren jetzt Platte A_1 mit einer ganz gleichen, nicht geriebenen und nicht elektrisirten Platte A_2 an irgend einem Punkte, trennen A_1 und A_2 und bringen A_1 und A_2 nach einander an dieselbe Stelle wie vorher. Die Platte A wird jetzt von den Platten A_1 und A_2 gleich, aber weniger stark zurückgestossen als vorher von A_1 . Zum Aequilibriren der Wage ist nur das halbe Gewicht erforderlich. Das analoge Resultat ergibt sich bei Messung der Anziehung der geriebenen Glasplatte G .

Da durch die Berührung der gleichartigen Platten A_1 und A_2 keine Elektricität erregt werden kann, so schliessen wir hieraus, dass ein Theil (die Hälfte) der Elektricität von A_1 auf A_2 durch Mittheilung übergegangen ist.

Wir können somit von verschiedenen Mengen von Elektricität sprechen, mit denen die Körper geladen sind, und denen proportional ihre Anziehung oder Abstossung gegen einen ungleichnamig oder gleichnamig elektrisirten Körper erfolgt.

Wir werden später nachweisen, dass die mit einander berührten und nachher von einander getrennten Körper stets gleiche Quantitäten positive und negative Elektricitäten enthalten.

Beziehen wir diese Elektricitätsmengen auf eine später zu definirende Einheit, so bezeichnen wir die in dieser Einheit gemessene Elektricitätsmenge, welche sich in der Raumeinheit oder auf der Einheit der Oberfläche eines Körpers vorfindet, als die elektrische Dichtigkeit daselbst.

6 Bei der Berührung der elektrisirten Amalgamplatte mit der unelektrischen tritt sofort eine vollständige Mittheilung der Elektricität

zwischen beiden ein. Das Amalgam ist ein guter Leiter der Elektrizität.

Berührt man aber die elektrische Glasplatte G_1 an einer Stelle mit einer unelektrischen G_2 , so bleibt ihre Abstossung gegen die aufgehängte und geriebene Glasplatte G längere Zeit fast ungeändert, und G_2 stösst G auch nur an der Berührungsstelle selbst sehr schwach ab. Die Elektrizität überträgt sich also von Glastheilchen zu Glastheilchen nur sehr langsam. Das Glas ist ein schlechter Leiter oder Nichtleiter oder auch Isolator der Elektrizität. — Würden wir die Oberfläche des Glases so verändern (etwa durch Durchziehen durch eine Flamme), dass sich bei der Reibung das Amalgam statt negativ nunmehr positiv, das Glas negativ lüde (s. w. u.), bezw. dabei das Glas durch einen anderen, das Amalgam positiv erregenden Körper (ein über einen Glasring gespanntes Stück Nitrocellulose [Pyroxylin]-papier) ersetzen, so würden dennoch die erwähnten Versuche das gleiche Resultat geben.

Die Eigenschaft der Körper, die Elektrizität zu leiten, ist also nicht von dem Vorzeichen der letzteren abhängig.

Berühren wir je einen Punkt der beiden negativ-elektrischen Amalgam-7 platten A und A_1 mit einem mit der Erde verbundenen amalgamirten Lederstreifen, oder an Stelle desselben mit einem Metalldraht, einem mit verdünnten Säuren oder Salzlösungen benetzten Faden, so hört ihre Abstossung sofort auf; berühren wir sie mit einem Glasstabe, einer Siegellackstange, so bleibt sie bestehen. Berühren wir umgekehrt die elektrisirten Glasplatten mit irgend einem der erwähnten Körper, so bewahren sie ihre Abstossung. Auch hier theilt sich die Elektrizität der Leiter sofort den sie berührenden unelektrischen Leitertheilen und von diesen den folgenden mit u. s. w., bis sie zur Erde fortgeführt wird; auf den Nichtleitern findet diese Fortführung nur sehr langsam statt. Bei diesen Versuchen ist indess vorausgesetzt, dass die in den heterogenen Körpern durch ihre Berührung mit den ableitenden Körpern erzeugte Elektrizität gegen die früher in ihnen angehäuften Elektrizitätsmenge verschwindend klein sei.

In ähnlicher Weise, wie die erwähnten Körper, könnte man beliebige andere Körper auf ihre Leitfähigkeit untersuchen.

Auf diese Art erweisen sich als Leiter: die Metalle, eine Reihe von Schwefelmetallen, wie Bleiglanz, Schwefelkies, Lösungen von Säuren und Salzen, Wasser, welches Spuren von Unreinigkeiten enthält. Dagegen leiten nicht oder sehr schlecht bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen trockene, wasserfreie Salze: die meisten wasserfreien Metalloxyde und Säureanhydride, ganz trockenes Eis, trockene Gase, die meisten organischen Verbindungen, welche nicht zu den Salzen gehören, Harze, also auch Siegellack, Seidenfäden, vulcanisirter Kautschuk oder Hartgummi (Ebonit), so lange er noch nicht durch Sauerstoff- und Wasseraufnahme an der Luft verändert ist und schwefelsäurehaltig geworden ist, Gutta-

percha, viele Glassorten. Sind diese Körper mit hygroskopisch aus der Atmosphäre auf ihrer Oberfläche verdichtetem Wasser bedeckt, so leiten sie. Deshalb erscheint eine Anzahl von Gläsern als gute Leiter, wenn sie nicht vorher sorgfältig an einem warmen Orte getrocknet sind. Durch Ueberziehen der Glasoberflächen mit Schellack- oder Bernsteinfirniss (früher wandte man meist eine Lösung von rothem Siegelack in Weingeist an) kann man diesen Uebelstand einigermaassen beseitigen; besser noch, indem man dieselben in einen durch englische Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid getrockneten Raum bringt. (Das Weitere hierüber siehe im Capitel Leisfähigkeit der Körper.)

Da die nichtleitenden Körper bei der Reibung die auf ihnen erregte Elektrizität beibehalten, die leitenden sie sofort verlieren, wenn sie abgeleitet, etwa in der Hand gehalten werden, so bezeichnete man früher die Nichtleiter als idioelektrische, die Leiter als anelektrische Körper. Auch bezeichnet man die Nichtleiter als Dielektrica.

- 8 Soll die einem Körper ertheilte Elektrizität in ihm verweilen, so trennt man ihn von anderen Leitern durch Isolatoren, man isolirt ihn. So z. B. sind in den §. 1 beschriebenen Apparaten die durch Reibung elektrisirten Platten an isolirenden gefirnissten Glasstielen befestigt. In ähnlicher Weise stellt man elektrische Körper auf Gestelle mit Glasfüßen oder auf eichene, mit Schellackfirniss überzogene, auf lackirten

Fig. 3.

Glasfüßen stehende Bretter, deren Ränder und Ecken abgerundet sind, auf sogenannte Isolirschmel oder auf Paraffinplatten¹⁾.

Um den Einfluss der Feuchtigkeit möglichst zu beseitigen, bedient sich Mascart²⁾ besonders geformter Glasfüße. Der Boden einer Flasche, Fig. 3, wird zu einer durch ihren Hals eng hindurchgehenden, oben geschlossenen Röhre ausgezogen, auf welche mittelst einer Fassung ein Teller von Glas oder die zu isolirenden Körper aufgeschraubt werden. In die Flasche wird durch einen seitlich angebrachten Tubulus concentrirte Schwefelsäure gegossen. — Einfacher kann man den den Teller tragenden Glasstab in die Mitte eines mit Paraffin gefüllten Pulverglases einschmelzen³⁾.

¹⁾ Palmieri (Lum. electr. 27, 596, 1868. Beibl. 12, 368) verwendet als Isolator halbgebrannten, dann in Wasser abgelöschten Gyps, der mit Pech zusammengearbeitet wird. Der Wassergehalt des Gypses dürfte doch etwas bedenklich sein.

²⁾ Mascart, Nature 18, 44. Beibl. 2, 423, 1878. — ³⁾ Silvanus Thompson, Phil. Mag. [5] 17, 134, 1884. Beibl. 8, 393.

Zur Prüfung der elektrischen Ladung verschiedener Körper bedient man sich des Elektroskops.

Das einfachste Elektroskop (Fig. 4) besteht aus einem über einen isolirenden Glashaken gelegten leitenden Leinenfaden, dessen beide Hälften neben einander hinabhängen (Hawksbee) und zweckmässig am Ende

Fig. 4.



mit zwei Hollundermark- oder Korkkugeln belastet werden (Canton, s. die Einleitung). Letztere kann man mit etwas Eiweiss bestreichen und dann mit echtem Blattgold überziehen. Für

Demonstrationen vor einem grossen Zuhörerkreise ersetzt man die Kugeln durch zwei möglichst dünne, aussen mit Blattgold überzogene Kautschukballons von 2 bis 4 cm Durchmesser.

Berührt man die Fäden oder Kugeln dieses Elektroskops mit einer mit einem amalgamirten Leder geriebenen Glasstange oder einer mit einem Katzenfell gerie-

benen Harzstange, so divergiren sie in Folge ihrer gleichnamigen Elektrisirung. Wegen der Abgabe der Elektrizität an die condensirten Wassertheilchen und die Stäubchen in der Luft und an den stets mit etwas hygroskopischer Feuchtigkeit bedeckten Glashaken u. s. f. fallen die Fäden und Kugeln indess bald wieder zusammen und werden unelektrisch.

Empfindlicher ist das Goldblattelektroskop, in welchem zugleich die Elektrizität länger verweilt. Dasselbe wird nach Beetz ¹⁾ am besten folgendermaassen construirt. Ein vorn und hinten durch eine ebene Glasplatte geschlossener, etwa 8 cm langer und 12 cm weiter, mit seiner Axe horizontal liegender Messingcylinder, Fig. 5 (a. f. S.), trägt an seiner obersten Stelle eine kurze Messingblechhülse, in welche eine gut isolirende, lackirte Glasröhre eingekittet ist. In letztere ist wiederum ein etwa 2 bis 3 mm dicker verticaler Messingdraht eingekittet, an den an seinem unteren, keilförmig zugeschärften Ende zwei etwa 2 bis 3 mm

¹⁾ Beetz, Pogg. Ann. 158, 320, 1876.

breite, 3 cm lange Blättchen von echtem Blattgold (Aluminium) parallel neben einander angeklebt sind. Auf das obere Ende des Drahtes können

Metallkugeln, runde horizontale Metallscheiben u. s. f. aufgeschraubt werden. — Bei dieser Einrichtung lässt sich das Elektroskop zwischen die Beleuchtungs- und Projectionslinse eines Projectionsapparates stellen und so das Bild der Goldblättchen auf einen Schirm projectiren¹⁾.

11

Hat man die an Glasstielen befestigten Amalgam- und Glasplatten A_1 und G_1 (Fig. 1) durch Reiben an einander elektrisirt und berührt die Kugel des Elektroskops mit der ersteren (A_1) (der man event. vorher durch Berührung mit einem isolirten Leiter einen Theil ihrer Elektricität entzogen hat), so verbreitet sich sofort

ein Theil ihrer Elektricität auf die Kugel und von dort aus vorzüglich auch auf die beiden Goldblättchen (da sich, wie wir später sehen werden, die Elektricität an den stärkst gekrümmten Stellen am stärksten anhäuft). Dieselben divergiren demnach in Folge ihrer gleichartigen Ladung, und zwar um so mehr, je grösser die ihnen zugeführte Elektricitätsmenge ist.

Bei Reibung gleichgestalteter leitender Platten mit anderen Platten und Berührung der Kugel des Elektroskops mit ihnen kann man also aus der Grösse des Ausschlags der Goldblättchen auf die Stärke der elektrischen Erregung schliessen.

Berührt man die Kugel des geladenen Elektroskops mit einem zur Erde abgeleiteten Leiter, einem Metallstab, einem nassen Faden, dem Finger, so wird die Elektricität sofort abgeleitet, die Goldblättchen fallen zusammen. Bei Berührung der Kugel mit einem Isolator, einem Glasstab, einer Siegellackstange, bleibt ihre Divergenz bestehen und sinkt

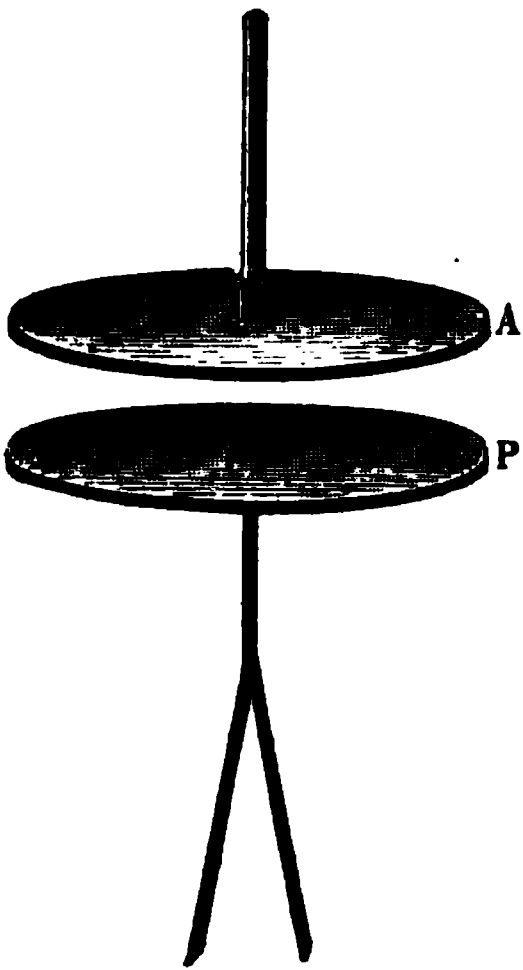
¹⁾ Die weiteren Einrichtungen des Elektroskops s. w. u.

erst nach langer Zeit. In gleicher Weise kann man mittelst des Elektroskops andere Körper auf ihre Leit- und Isolationsfähigkeit untersuchen. Je schneller die Goldblättchen beim Berühren des Knopfes des Elektroskops mit dem mit der Erde verbundenen Körper zusammenfallen, um besser leitet er.

Berührt man die Kugel des einen (I) von zwei ganz gleichen Elektro- 12 skopen mit der geriebenen Amalgamplatte und führt über die des anderen (II) die geriebene Glasplatte mit ihren verschiedenen Stellen hin, so dass die Goldblättchen beider um gleich viel divergiren, so schliessen wir aus dieser gleichen Wirkung, dass in beiden Elektroskopen gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität angehäuft sind. Berührt man dann die beiden Knöpfe der Elektroskope mit einander, bezw. verbindet sie durch einen isolirten Draht, so fallen auch in beiden die Goldblättchenpaare völlig zusammen, sie werden unelektrisch, indem die entgegengesetzten Elektrizitäten in beiden zu einander übergehen.

Gleiche Quantitäten entgegengesetzter Elektrizitäten neutralisiren sich also vollständig bei ihrer Vereinigung. Hat man ein Elektroskop durch Berührung seines Knopfes mit einer geriebenen Glas- oder Siegellackstange geladen und bringt an den Knopf desselben irgend einen anderen, mit einem beliebigen Stoff geriebenen Körper (oder nähert ihn auch nur dem Knopf, wenn er zu stark geladen ist s. w. u.), so divergiren entsprechend die Goldblättchen des Elektroskops stärker, wenn die Elektrisirung des Körpers mit der des Elektroskops gleichnamig ist, sie fallen zusammen, wenn sie ungleichnamig ist. Auf diese Weise kann man die Art der Elektrizitätserregung bei der Reibung der verschiedensten Körper an einander studiren.

Fig. 6.



Schraubt man auf das Elektroskop eine 13 horizontale Metallplatte *P* von etwa 6 cm Durchmesser, Fig. 6, und ladet es z. B. durch Berührung mit der geriebenen Amalgamplatte *A* negativ, so zeigen die Goldblättchen eine gewisse Divergenz. Nähert man der Metallplatte *P* in paralleler Lage die wiederum elektrisirte Amalgamplatte *A*, so divergiren die Goldblättchen stärker und ihre Divergenz steigt mit weiterer Annäherung von *A* an *P*. Nähert man in gleicher Weise die geriebene Glasplatte *G*, so fallen allmählich die Goldblättchen zusammen. Bei noch weiterer

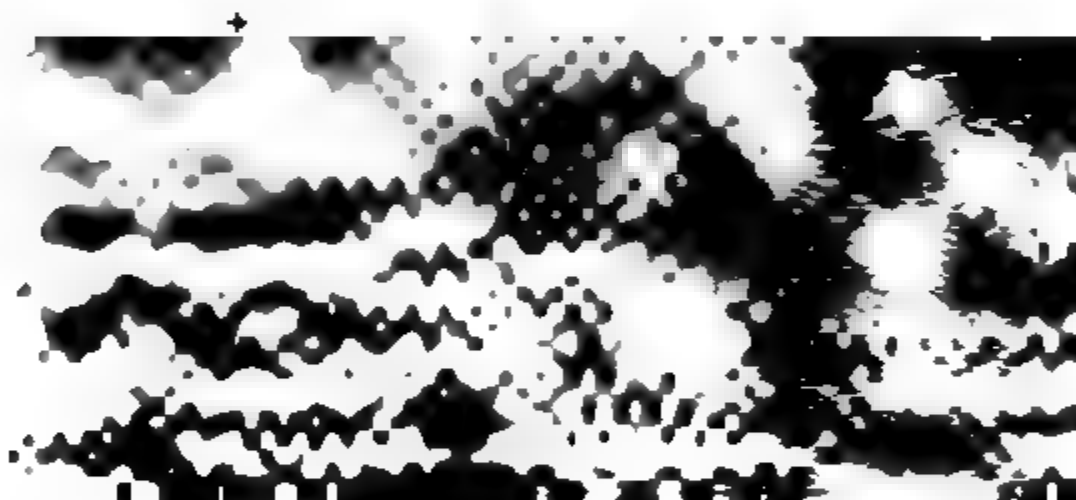
Annäherung divergiren sie wieder (vgl. §. 21). Bei Entfernung der genäherten Platten nehmen die Goldblättchen ihre frühere Divergenz wieder an. Dieselben Versuche, nur in entgegengesetzter Ordnung, lassen sich bei positiver Ladung des Elektroskops anstellen.

Bei diesen Versuchen wird also die auf den leitenden Theilen des Elektroskops, der Platte *P*, dem Metalldraht und den Goldblättchen verbreitete Elektricität anders vertheilt; sie wird bei Annäherung der gleichnamig elektrischen Platte an *P* aus derselben weiter zu den Goldblättchen hingetrieben, bei Annäherung der ungleichnamigen aus letzteren zu Platte *P* hingezogen. Die Elektricität hat auf den Goldblättchen bezw. der Platte *P* eine grössere Dichtigkeit erlangt. Die Elektricitäten vermögen sich also auf den Leitern in Folge äusserer elektrischer Einwirkungen zu verschieben und entsprechend auf denselben anzuordnen.

In der eben angegebenen Art kann man auch schon durch langsames Annähern eines elektrisirten Körpers an ein in der einen oder anderen Weise geladenes Elektroskop die Art der Elektricität des Körpers erkennen (s. §. 12).

- 14 Nähert man der Platte *P* (Fig. 6) eines unelektrischen Elektroskops eine der geriebenen Platten *A* oder *G*, so divergiren dabei ebenfalls die Goldblättchen und fallen, wenn die Annäherung nicht zu

Fig. 7.



weit erfolgte, nach der Entfernung von *A* oder *G* wieder vollständig zusammen. Die „Nullelektricität“ des Elektroskops muss sich also durch die Einwirkung des genäherten elektrisirten Körpers in irgend einer Weise geschieden haben.

Um diesen Process näher zu untersuchen, bedienen wir uns nach Ed. Hagenbach eines horizontalen, an beiden Enden abgerundeten Messingcylinders, Fig. 7, welcher durch einen ebenen zu seiner Axe senkrechten Schnitt durch seine Mitte in zwei Hälften, *A* und *B*, getheilt ist. Letztere tragen unten in der Mitte Messingstäbe, welche in den Hälsen von gut isolirenden Glasflaschen befestigt sind und an denen, wie in den Elektroskopen, Paare von Goldblättchen, *a* und *b*, hängen. Beide Hälften werden zunächst bis zur Berührung zusammengeschoben. Wir stellen ferner vor das eine Ende des so geformten Cylinders eine auf einem Glasstiel stehende Messingkugel *R*, welche wir

z. B. durch Berühren mit einer geriebenen Glasstange positiv laden. Die Goldblättchen a und b an beiden Hälften divergiren. Wir schieben die beiden Hälften in axialer Richtung auseinander und entfernen die Kugel R . Beide Paare von Goldblättchen behalten ihre Divergenz bei. Bei Annäherung einer geriebenen Siegellackstange an A bzw. B fällt das Paar a zusammen, und divergirt das Paar b stärker. Wird die Kugel R negativ geladen, so zeigt sich dasselbe Verhalten, nur mit entgegengesetzter Polarität. Je näher R an AB herangeschoben wird, desto deutlicher wird dieses Verhalten. Gegenüber der positiv elektrischen Kugel R hat sich demnach der Cylinder AB mit negativer, entfernt von R mit positiver Elektrizität um so stärker geladen, je näher R an AB kommt. In der Mitte zwischen beiden Enden ist eine unelektrische Indifferenzzone. Ersetzt man den Cylinder AB durch einen längeren, und hängt an dessen Enden c und d und noch an anderen Stellen Korkkugelpaare auf, so divergiren bei Annäherung der elektrisirten Kugel R die Paare an den Enden am stärksten, an den nach der Mitte zu gelegenen Punkten weniger, in der Mitte gar nicht.

Balancirt man einen Messingcylinder mit abgerundeten Enden auf 15 seiner Mitte in horizontaler Lage auf einer auf einem Glasstabe stehenden polirten Stahlspitze und nähert seinem einen Ende die geladene Kugel R , so kann man direct bei Annäherung einer geriebenen Siegellackstange an die Enden des Cylinders durch ihre Anziehung und Abstossung ihre entgegengesetzten Ladungen zeigen¹⁾.

Einen ähnlichen Versuch hat Coulomb²⁾ angestellt. Er brachte vor eine positiv elektrische Kugel A von 20,3 cm Durchmesser eine 2,5 cm im Durchmesser haltende, an einem Schellackstabe hängende Kugel B und conaxial zu den Mittelpunkten von A und B eine B berührende eben solche kleine, auf einem Glasfuss mit vier Schellackarmen ruhende Kugel C . Die Kugel B wurde herausgenommen und in der Drehwage (s. d. Cap.) auf ihre Anziehung gegen die positiv elektrisirte Nadel derselben B untersucht, dann ihre Stellung mit der von C vertauscht und ihre Abstossung gegen die Nadel bestimmt, die sich gleich gross ergab, wie vorhin die Anziehung.

Durch die „Influenz“³⁾ des elektrischen Körpers wird also die 16 Nullelektricität des unelektrischen Körpers mehr oder weniger in ihre beiden Bestandtheile geschieden, welche einzeln der Einwirkung des elek-

¹⁾ Vergl. Krebs, Carl's Rep. 15, 329, 1879. Beibl. 3, 625; s. auch Krebs, Zeitschr. zur Förderung d. phys. Unters. 1, 55, 1884. Beibl. 9, 263. — ²⁾ Coulomb, Mém. de l'acad. 1788, p. 675.

³⁾ Wir behalten für diese Erscheinungen consequent den Namen Influenz im Gegensatz zu dem Namen Induction bei, welcher für die Erzeugung galvanischer Ströme durch elektrisch-magnetische Fernwirkungen benutzt wird. Letzteres Wort, dessen Benutzung hier nur Verwirrung erzeugen kann, wird leider häufig für Influenz gebraucht.

trisirten Körpers folgen. Ein statischer Zustand in der „elektrischen Vertheilung“ tritt ein, wenn alle Anziehungs- und Abstossungskräfte der Elektricitäten sich das Gleichgewicht halten.

Riess bezeichnet bei diesen Influenzversuchen die der Elektricität des elektrisirten Körpers ungleichnamige, gegen ihn hingezogene Elektricität des unelektrischen Körpers als Influenzelektricität erster, die von ihm abgestossene gleichnamige Elektricität desselben als Influenzelektricität zweiter Art, Ausdrücke, die jetzt kaum noch verwendet werden ¹⁾.

- 17 Entfernt man plötzlich den influenzirenden Körper *R*, Fig. 8, von dem influenzirten *AB*, oder entladet man *R* durch Verbindung mit dem Erdboden, so fallen sofort die an den verschiedenen Stellen von *AB* angehängten Goldblätter in ihre früheren Lagen zurück. Die durch die Influenz von *R* geschiedenen Elektricitäten haben sich in entgegengesetzter Richtung sofort wieder vereint. Man bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen „Rückschlag“.

Bei den ersten Versuchen über denselben verwendete Lord Mahon Stanhope ²⁾ an Stelle des influenzirenden Körpers *R* eine 183 cm lange, 30 cm dicke Röhre von Zinnfolie, welche an ihrem einen Ende mit einer 11,5 cm grossen Kugel versehen war und bei Ladung mit der Elektrisirmaschine 38 bis 46 cm lange Funken gab. Conaxial zu ihr in 50 cm Entfernung waren an Stelle des influenzirten Körpers *ab* ein 5 cm dicker, 45,8 cm langer und ein 9,5 cm dicker, 100 cm langer, am Ende abgerundeter Cylinder *B* und *C* aufgestellt, die 2,5 mm von einander standen. Wurde der Cylinder *A* durch die Elektrisirmaschine geladen, so gingen zwischen den Cylindern *B* und *C* infolge der Zerlegung der Nullelektricität derselben durch die Influenz kleine Funken über, wurde er plötzlich entladen, so zeigte sich zwischen ihnen ein starker Funken.

- 18 Ist der der Influenz ausgesetzte Körper, z. B. eine Korkkugel, an einem Seidenfaden aufgehängt, so wird er in Folge der in ihm gegenüber dem influenzirenden Körper vertheilten, dem letzteren ungleichnamigen Elektricität zu ihm hingezogen, da dieselbe dem influenzirenden Körper näher ist, als die ihm gleichnamige von ihm abgestossene.

Dass hierbei die vertheilende Wirkung gleicher Mengen positiver und negativer Elektricität auf einen unelektrischen Körper unter sonst gleichen Bedingungen die gleiche ist, hat Aepinus ³⁾ bewiesen. Zwei mit Griffen versehene Spiegelplatten wurden in Folge von kleinen Ungleichheiten beim Reiben an einander die eine positiv, die andere negativ. Wurden sie einzeln einer an einem Coconfaden aufgehängten Korkkugel genähert, so wurde sie von ihnen angezogen. Wurden aber die

¹⁾ Einen anderen Apparat von Riess s. Riess, Pogg. Ann. 37, 642, 1836; Reibel. 1, 178. — ²⁾ Mahon, Grundsätze der Elektricitätslehre, deutsch von Seeger, Leipzig, §. 202, 1789. — ³⁾ Aepinus, Tentamen theoriae electricitatis et magnetismi, Petropoli 1759, p. 64, 181.

Scheiben auf einander gelegt, wo beide Elektricitäten auf ihnen zur Korkkugel nahezu in dieselbe Lage kamen, so wurde sie nicht beeinflusst, obgleich nach der Trennung noch jede Scheibe deutlich ihre Elektrisirung bewahrt hatte. — Ist die Korkkugel elektrisirt, z. B. durch Berührung mit der einen Scheibe, so wird sie entsprechend von dieser für sich abgestossen, von der anderen angezogen, von beiden nach dem Zusammenlegen aber ebenfalls nicht mehr beeinflusst.

Ist der vor den elektrischen Körper gebrachte Leiter nicht kugelförmig und so aufgehängt, dass er sich um seinen Schwerpunkt drehen kann, so stellt er sich vor dem elektrischen Körper so ein, dass die Anziehung der in ihm vertheilten Elektricitäten durch die Elektricität des ersteren ein Maximum wird. Ein horizontal auf einer Spitze schwebender Cylinder *ab* von Metall kehrt daher sein eines Ende, eine einerseits zugespitzte Nähnadel ihre Spitze dem elektrisirten Körper zu, weil daselbst die Elektricität sich am dichtesten anhäuft.

Wird der Leiter *AB*, Fig. 7, nach dem Zusammenschieben seiner Hälften negativ geladen, so divergiren die Goldblättchen *a* und *b* gleich stark mit negativer Elektricität. Nähert man jetzt dem Ende *B* den positiv geladenen Körper *R*, so wird die negative Elektricität von *AB* gegen *B* hingezogen und zugleich die Nullelektricität von *AB* zerlegt, so dass negative Elektricität sich in *B*, positive in *A* ansammelt, welche die daselbst noch vorhandene negative neutralisirt; die Goldblättchen *b* divergiren stärker, die Blättchen *a* fallen zusammen, so dass bei einer bestimmten Entfernung zwischen *R* und *B* das Ende *A* unelektrisch erscheint. Wird bei noch grösserer Annäherung zwischen *R* und *B* die Influenz stärker, so wird die durch Vertheilung der Nullelektricität angehäufte positive Elektricität in *A* so bedeutend, dass die Goldblättchen *a* von Neuem, jetzt aber mit positiver Elektricität divergiren, wie man bei Annäherung einer geriebenen Siegellackstange erkennen kann.

Wird umgekehrt der Leiter *AB* positiv geladen und seinem Ende *B* der positiv geladene Körper *R* genähert, so wird nicht nur die bei *B* angehäufte positive Elektricität gegen das Ende *A* hin getrieben, sondern in Folge der Vertheilung der Nullelektricität auch das Ende *B* mit negativer, das Ende *A* mit positiver Elektricität geladen. Bei grosser Annäherung von *R* an *A* wird durch letzteren Einfluss nicht nur die bei *B* vorhandene positive Elektricität neutralisirt, sondern es überwiegt daselbst die negative Ladung. Wird daher der positive Leiter *AB* horizontal auf einer Spitze balancirt, so tritt dann an Stelle der früheren Abstossung desselben eine Anziehung durch *R* ein ¹⁾.

In ganz analoger Weise fallen die Goldblättchen eines negativ geladenen Elektroskops erst zusammen, wenn man dem Knopf oder der

¹⁾ Aepinus, Tent. 144.

Platte desselben einen positiv geladenen Körper nähert, und divergiren wieder bei weiterer Annäherung. Diese Divergenz kann grösser werden als die ursprüngliche, wodurch bei Nichtbeachtung des ersten Zusammenfallens der Blättchen leicht über die Art der Elektrisirung des genäherten Körpers falsche Schlüsse gezogen werden können.

Wird dem positiv geladenen Elektroskop der positiv geladene Körper genähert, so kann aus dem gleichen Grunde die Divergenz nur zunehmen.

- 23 Wird der Cylinder AB nach dem Zusammenschieben seiner Hälften an dem der positiv elektrisirten Kugel R abgelegenen Ende, etwa durch einen an einem Glasstabe befestigten Draht, zur Erde abgeleitet, so wird nunmehr auf dem aus dem Cylinder und der Ableitung bzw. der Erde gebildeten Leitersystem wiederum die negative Elektrizität nach der Seite der influenzirenden Kugel R hingezogen, die positive abgestossen. Sind die Elektrizitäten so vertheilt, dass die positive sich ganz auf der Ableitung befindet, die negative auf dem Cylinder, so bleibt letztere bei Entfernung der Ableitung allein im Cylinder; derselbe ist mit abnehmender Dichtigkeit von B nach A negativ geladen.

Berührt man den vom elektrisirten Körper R influenzirten Körper AB an der R zunächst, also R ungleichnamig geladenen Stelle d mit einem abgeleiteten Körper C , der sich zu R in einer ähnlichen Lage befindet wie AB , so wird in ihm ebenfalls an den R benachbarten Stellen die R ungleichnamige Elektrizität influenzirt, so dass hierdurch im Allgemeinen die ungleichnamige Influenzelektrizität erster Art aus A nicht entfernt werden kann. Wegen der geänderten Form des aus AB und C gebildeten Leitersystems kann die Quantität derselben bei Fortnahme von C geändert erscheinen. Nur in ganz besonderen Fällen kann dadurch die R zugekehrte Seite von AB unelektrisch oder selbst entgegengesetzt elektrisch erscheinen; so z. B., wenn R eine Kugel, AB ein kurzer, R conaxialer und von R hinlänglich entfernter Cylinder ist und an die R gegenüberliegende Stelle von AB ein mit AB conaxialer, an der R zugekehrten Seite abgeleiteter, genügend langer Draht gebracht und sodann entfernt wird.

Mit Rücksicht auf diese Erscheinungen hat man die Influenzelektrizität erster Art auch als gebundene oder dissimulirte Elektrizität bezeichnet. Indess sind diese Ausdrücke ungeeignet, da jene Elektrizität bei Annäherung elektrischer oder unelektrischer Körper ebenso den elektrischen Anziehungen und Abstossungen folgt, bzw. nach aussen Anziehungen und Abstossungen ausübt, wie die auf einem beliebigen Körper angehäuften Elektrizität¹⁾.

¹⁾ Melloni (Compt. rend. 39, 177, 1854) beobachtete, als er einen nunmehr nicht durchbrochenen Metallcylinder AB (Fig. 7) vor die z. B. positiv elektrische Kugel R stellte, Goldblättchen, bzw. Korkkugelpaare an den Enden desselben befestigte und durch zur Erde abgeleitete Metallschirme vor der influen-

Eine eigenthümliche Folge der Anziehung, von Körpern, welche 24 durch Influenz elektrisirt sind, ist das Verhalten eines Wasserstrahls gegen elektrisirte Körper.

Wird dem in feine Tröpfchen zerfallenden Wasserstrahl eines Springbrunnens, welcher aus einem Mundstück emporsteigt, eine geriebene Glas- oder Siegellackstange auf vier bis fünf Schritt genähert, so verengt sich der Strahl und wirft keine Tropfen mehr. Bei weiterer Annäherung der elektrischen Stange an den Strahl treten sie wieder hervor¹⁾.

Zur Ergründung der Ursache dieses Verhaltens lässt Beetz²⁾ den Strahl in etwas schräger Richtung durch ein Loch in einer abgeleiteten horizontalen Blechplatte hindurchgehen, so dass die Tropfen über den Rand derselben fallen, und umgiebt den Strahl mit einem Drahttring, der mit einem z. B. negativ elektrisirten Leiter (dem Conductor einer Elektrisirmaschine) verbunden ist. Ragt der noch nicht in Tropfen zerfallene Stamm des Wasserstrahles über den Blechschirm hervor und steht

zirenden Einwirkung der positiv elektrischen Kugel *R* schützte, dass die Kugeln bei *B* zwar schwächer divergirten als bei *A*, aber alle Paare bei Annäherung eines dem Cylinder *AB* conaxialen, an einem amalgamirten, Leder geriebenen Glasstabes zusammenfielen, und bei der eines mit Pelz geriebenen Siegellackstabes weiter divergirten. Danach sollte der ganze Cylinder *AB* mit der positiven Influenzelektricität zweiter Art mit zunehmender Stärke von *B* nach *A* hin geladen sein. Die negative Influenzelektricität erster Art sollte nach aussen ihre Wirkung verloren haben, latent sein, und in umgekehrter Weise, wie die positive, von *B* nach *A* mit zunehmender Stärke vertheilt sein. Trennt man den influenzirten Cylinder *AB* in der Mitte und entfernt den influenzirenden Körper *R*, so sollte die negative latente Elektricität auf dem Ende *b* wieder frei werden und ihre Wirkung äussern.

Der Irrthum in dieser Vorstellung beruht darauf, dass der vor die Korkkugelpaare gebrachte Schirm selbst durch die Kugel *R* influenzirt wird, auf dem den Paaren zugekehrten Ende negativ elektrisch wird, während seine positive Elektricität zur Erde abfliesst. Somit zieht er die positive Elektricität der Korkkugeln auch an dem *R* abgewendeten Ende an und stösst die negative zurück. Hierdurch können die Korkkugeln an letzterem Ende stärker positiv geladen werden, als durch die Influenz von *R* auf *a* negativ. — Ein einfacher Versuch von Palmieri (Cosmos 5, 687, 1879) zeigt, dass die angezogene Influenzelektricität erster Art nicht ihrer Anziehungs- und Abstossungskräfte nach aussen beraubt ist. Nähert man dem Goldblatt eines Bohnenberger'schen Elektroskops (siehe weiter unten) von oben einen positiv elektrischen Körper, so schlägt es mit positiver, nähert man ihn von unten, so schlägt es mit negativer Elektricität aus. — Vergl. die Literatur hierüber: Für Melloni's Ansicht: de la Rive, Arch. des sc. phys. 26, 323, 1855. Nobili, ibid. 32, 62, 1856. Tortoloni's Ann. 1855, 425. Volpicelli, Compt. rend. 40, 246; 41, 246, 553, 1855; 43, 719, 1856; 44, 917, 1857; 47, 623, 664, 1858; 48, 1162, 1859; 59, 57, 962, 1864. N. Cimento 15, 64, 260, 1876. Gaugain, Ann. chim. et phys. [4] 4, 216, 1864. Michel, Mondes 39, 622; 40, 115, 1876. — Gegen Melloni's Ansicht: Regnani, Arch. des sc. phys. 31, 78, 1856. Felici, Cimento 4, 266, 1856. Belli, Cimento 5, 153, 1857; 7, 97, 1858. della Casa, Mem. di Bologna [1] 10, 461; 11, 139, 1859; [2] 4, 35, 1864. Govi, N. Cimento 16, 64, 1876. Maxwell, Nature 14, 27, 1876 u. s. f.; namentlich auch Pisati, Gazzetta chim. ital. 5, 1075. Macaluso, R. Ist. Lom. 10, 328, 1877.

¹⁾ Pater Gordon, Phil. Trans. abridged 10, 277. Fuchs, Pogg. Ann. 102, 633, 1856.

²⁾ Beetz, Pogg. Ann. 144, 443, 1871.

der Ring oberhalb desselben, so zieht sich der Strahl zusammen. Isolirt man das Gefäss voll Wasser und verbindet letzteres mit einem Elektroskop, so ladet es sich negativ. Diese Ladung verschwindet beim Ableiten des Gefässes. Durch die Influenz wird also im Stamme die Elektricität vertheilt, die negative geht in das Wasser des Gefässes, die positive vertheilt sich auf der Oberfläche des austretenden Strahles (siehe das folgende Capitel) und wird beim Zerfallen desselben von den äusseren Tropfen mitgeführt, welche dann von den inneren unelektrischen Tropfen angezogen werden. Der Strahl contrahirt sich und steigt in Folge des geringeren Luftwiderstandes etwas höher. Fallen die Tropfen auf ein Elektroskop, so laden sie dasselbe positiv. — Wird die Influenz zu stark, so dass sich die positive Elektricität beim Zerstäuben auch den inneren Tropfen mittheilt, so fällt der Strahl weiter aus einander.

Wird dagegen der Blechschirm so weit gehoben, dass der Stamm vor der Influenz des Ringes geschützt ist, so findet die Contraction des Strahles nicht statt, das Wasser ist ebenso wie der Strahl selbst unelektrisch; höchstens zeigt er beim Einsenken eines mit einem Elektroskop verbundenen Drahtes in der Nähe des Ringes negative Elektricität, da sich einzelne von letzterem angezogene Tropfen direct an ihm negativ laden und dann wieder abgestossen werden.

Die Erscheinung ist somit weder durch die Influenz auf die neben einander emporstrebenden einzelnen Tropfen des zerfallenen Strahles bedingt, welche durch den genäherten elektrischen Körper alle in gleichem Sinne influenzirt werden und sich dadurch anziehen könnten, noch auch durch eine etwaige Verminderung der Adhäsion des Strahles an dem Mundstück¹⁾, sondern allein durch die Influenz auf den noch nicht zerfallenen Stamm. Terpentinöl, welches schlecht leitet, zeigt deshalb die Wirkung schwächer. — Wird das Wasser mit etwas Seife versetzt, so wirft der Strahl keine Tropfen, deshalb wirkt die Annäherung eines schwach elektrischen Körpers nicht; wohl aber zerstäubt ihn die eines stark elektrisirten²⁾. In ähnlicher Weise dürfte eine Beimischung von Oel zum Wasser, wie z. B. beim Einölen der Ausströmungsöffnung, wirken³⁾.

Ebenso weichen Tropfen von Quecksilberstrahlen, die aus engen Oeffnungen austreten, nicht deutlich auseinander⁴⁾; bei Annäherung eines elektrisirten Körpers können sie sich also nicht zusammenziehen, sondern zerstäuben sofort nach aussen⁵⁾.

Lässt man zwei Wasserstrahlen von etwa 1 bis 2 mm Durchmesser aus zwei isolirten Gefässen in horizontaler Richtung ausfliessen und zusammentreffen, so prallen sie bei geeigneter Neigung von einander ab. Wird unter die Berührungsstelle eine elektrisirte Metallplatte gebracht, so ändert sich das Verhalten nicht; wohl aber fallen die Strahlen durch

¹⁾ Fuchs, l. c.; Reitlinger, Wien. Ber. 39, 590, 1860. — ²⁾ Lord Rayleigh, Proceed. Roy. Soc. 28, 406; Beiblätter 3, 625, 1879. — ³⁾ Fuchs, l. c. — ⁴⁾ Beetz, l. c. — ⁵⁾ Reitlinger, l. c.

die elektrische Anziehung zusammen, wenn der eine sich durch Berührung der Platte elektrisirt; ebenso wenn das Wasser des einen Gefässes direct oder nur durch Annäherung einer geriebenen Guttaperchaplatte durch Influenz oder auch durch Verbindung mit dem einen Pol eines anderseits abgeleiteten Bunsen'schen Elementes elektrisirt wird¹⁾.

Nähert man dem elektrisirten Körper *R*, Fig. 8, den vorher un- 25
elektrischen Leiter *AB*, welcher ein ununterbrochener Cylinder sein

+ Fig. 8.

kann, und in dem durch Influenz die Elektricitäten vertheilt sind, immer weiter, so wird zuletzt die Anziehung zwischen der Elektricität von *R* und der ungleichnamigen, ihr zugewandten in *AB* so gross, dass letztere sich mit einer gleichen Menge der Elektricität in *R* zur Nullelektricität ausgleicht. Dann erscheint der Körper *AB* mit der Elektricität von *R* geladen, es ist scheinbar eine der in *AB* vertheilten Elektricitätsmenge gleiche Menge der Elektricität von *R* nach *AB* übergegangen. Bei einem Leiter verbreitet sich die *R* gleichnamige Elektricität sofort über seine ganze Oberfläche, bei einem Nichtleiter verweilt sie an dem *R* zugekehrten Ende.

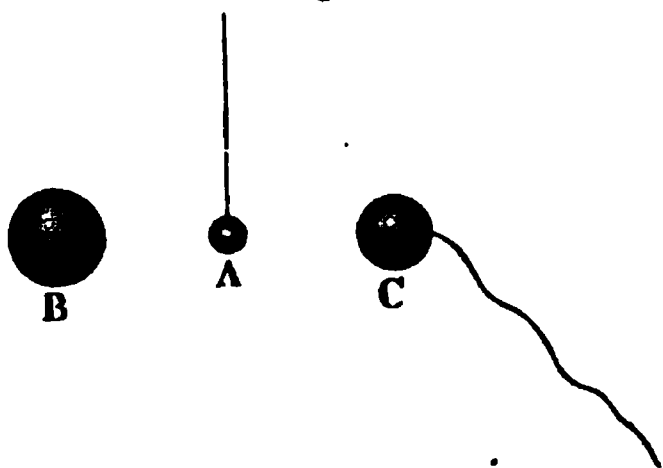
Dabei ist es nicht nöthig, dass sich *R* und *AB* unmittelbar berühren. Die Ausgleichung der Elektricitäten geschieht bereits in einiger Entfernung, indem sich von den zunächst liegenden, entgegengesetzt geladenen Theilen der beiden Leiter geladene Partikelchen ablösen und mit ihren Elektricitäten dem gegenüberliegenden Leiter zufliegen. Diese Partikelchen können aus dem Metall der Leiter oder Theilen der auf ihnen condensirten oder zwischen ihnen befindlichen Gasschichten bestehen. Sie gefathen dabei eventuell ins Glühen und zum Leuchten und bilden einen Funken, in welchem die elektrische Ausgleichung stattfindet und der je nach der Natur des ihn bildenden Stoffes verschieden gefärbt ist und im Spectroskop das Spectrum desselben zeigt.

¹⁾ Lord Rayleigh, l. c. Vergl. auch die nochmalige Wiederholung der alten Beobachtungen durch Shelford Bidwell, *Electrician* 24, 149, 1889. Beibl. 14, 291.

Die Entfernung, innerhalb deren so die Elektricitäten übergehen, die Schlagweite, ist von den Elektricitätsmengen und der Gestalt der Leiter an den Stellen, zwischen denen der Funken überschlägt, den sogenannten Elektroden des Funkens, sowie der Natur und Dichtigkeit des dazwischen liegenden Gases abhängig (s. w. u.).

- 26 Hängen wir einen unelektrischen Körper *A*, Fig. 9, etwa eine dünne hohle Metallkugel, ein mit Blattgold überzogenes Hollundermarkkugeln an einem isolirenden Seidenfaden vor dem elektrisirten Körper *B*

Fig. 9.



auf, so bewegt sich *A* in Folge der Anziehung der Elektricität in *B* auf die ihm zugekehrte, in *A* vertheilte ungleichnamige Elektricität zu *B* hin und ladet sich bei hinlänglicher Annäherung mit der Elektricität an *B*. Er wird dann von *B* abgestossen. In dieser Weise werden z. B. auch leichte Körper, Papierschnitzel u. s. f., von geriebenem Siegellack, Bernstein angezogen und darauf abgestossen. Steht

auf der von *B* abgewendeten Seite dem Körper *A* ein unelektrischer, zur Erde abgeleiteter Körper *C* gegenüber, so vertheilt er jetzt in diesem die Elektricitäten, die ihm gleichnamige Elektricität desselben entweicht in den Erdboden, die ungleichnamige zieht die Elektricität in *A* an, *A* fliegt zu *C*, giebt dort seine Elektricität ab, wird unelektrisch, fliegt zu *B* zurück u. s. f. und entladet so allmählich *B* mehr oder weniger. (Elektrisches Glockenspiel und elektrischer Hagel s. Fig. 12.)

- 27 Nähern wir dem positiv geladenen Körper *R* (Fig. 8) einen nichtleitenden Körper oder ein Dielektricum *AB*, z. B. einen Schellackcylinder, so zeigt sich ebenfalls z. B. beim Bestäuben mit Mennigeschwefelpulver das *R* zugekehrte Ende *B* negativ, das *R* abgekehrte *A* positiv. Wird der Körper *R* entfernt, so verschwindet diese Ladung vollkommen, wenn die Influenz von *R* nur kurze Zeit gewirkt hat. War der Cylinder *AB* länger der Influenz ausgesetzt, so wächst seine Ladung allmählich an, und er behält sie auch nach Entfernung von *R* noch längere Zeit bei.

- 28 Man hat sich, um diesen Unterschied der Leiter und Nichtleiter zu erklären, zunächst, vorbehaltlich eingehenderer Besprechung, die Vorstellung gebildet, dass durch die Influenz die entgegengesetzten Elektricitäten in den einzelnen Theilchen der Körper in der Richtung der influirenden Kraft geschieden werden. Die Körper erhalten eine dielektrische Polarisation. Bei den Nichtleitern verweilen die Elektricitäten in den Theilchen, und somit steht im Inneren der influenzirten Körper in der Richtung jener Kraft je ein Theilchen mit seinem positiv geladenen

Ende oder seinem positiven „Pol“ dem negativen Pol eines anderen Molecüls gegenüber. Wirkt die influirende Kraft auf alle Theilchen gleich stark, so sind die Elektrizitätsmengen an den Polen der Theilchen gleich gross, ihre Wirkungen nach aussen heben sich auf, ausgenommen an den Endflächen der Körper, wo die Pole der Theilchen an der Oberfläche liegen. Nur allmählich geht in Folge dieser Vertheilung auch Elektrizität von einem zum anderen Theilchen durch Leitung über, und so wird der Körper an den Enden mit freier Elektrizität geladen. Die daselbst angesammelten Elektrizitäten gleichen sich in Folge der schlechten Leitfähigkeit des Körpers ebenso langsam wieder im Körper selbst aus, wie sie sich an den Enden angesammelt hatten.

Bei den Leitern verlaufen diese Processe mit grosser Schnelligkeit. Es besteht also zwischen Leitern und Nichtleitern nur ein quantitativer Unterschied.

Reiben wir die §. 1 beschriebenen, an Glasstielen befestigten Amalgam- und Glasplatten an einander und führen die positiv elektrische Glasplatte mit allen ihren einzelnen Punkten vor einer Reihe von Metallspitzen vorüber, die an einer auf einem Glasstab aufgestellten Metallkugel, einem Conductor, befestigt ist, so vertheilt sie in den Spitzen und im Conductor die Nullelektrizität, die negative strömt aus den Spitzen aus und neutralisirt einen Theil der positiven Elektrizität der ihnen gegenüber befindlichen Glasplatte, die positive bleibt im Conductor. Ebenso können wir die negative Elektrizität der Amalgamplatte auf einen zweiten gleichen Conductor übertragen, wobei indess eine einmalige Berührung einer Stelle der Amalgamplatte mit letzterem genügt. Wiederholen wir die Reibung der Amalgam- und Glasplatte und ihre Berührungen mit den Conductoren, so können wir letztere mit grösseren Quantitäten Elektrizität laden, d. h. dieselben zeigen an ihren einzelnen Stellen immer grössere Anziehungs- und Abstossungserscheinungen gegen einen ungleichnamig oder gleichnamig elektrisirten, frei aufgehängten Körper.

Statt der hier verwendeten unvollkommenen Methode der wiederholt unterbrochenen Reibung und Mittheilung der Elektrizität an die Conductoren können wir dieselben mit Hülfe einer Kurbelvorrichtung continuirlich machen und so eine Elektrisirmaschine herstellen.

Eine sehr einfache Form der Elektrisirmaschine ist folgende: Eine 30 Scheibe *S* von recht gut isolirendem Glase, Fig. 10 (a. f. S.), ist an einer Glasaxe befestigt, die in zwei Lagern auf einem Holzgestell ruht und mittelst einer Kurbel gedreht werden kann. Diametral einander gegenüber stehen in der Ebene der Scheibe zwei Glasstäbe, von denen der eine eine Metallkugel, den Conductor *C*, trägt. Derselbe ist zur Seite der Scheibe mit zwei ihrer Ebene parallelen polirten Holzringen, den Saugern, versehen, in welche auf den der Scheibe zugekehrten Seiten Rinnen eingedreht sind, die mit Stanniol beklebt werden und aus denen feine

Messing- oder Nähnadelspitzen, die Saugkämme, gegen die Scheibe hervorragen. Auf der anderen Seite trägt der Conductor an einem kurzen

Fig. 10.

Messingstabe eine kleinere Messingkugel. Der andere Glasstab trägt das Reibzeug *R*, bestehend aus zwei schmalen, um ein Charnier in der Horizontalebene drehbaren, der Scheibe parallelen Holzbrettchen, welche auf der Seite der Scheibe mit Wollenzug und darauf mit weichem Leder beklebt sind. Das Leder wird mit etwas völlig wasserfreiem

Fett, z. B. Schweinefett, und darauf mit fein geriebenem Spiegelamalgam oder Kienmayer'schem Amalgam (1 Thl. Zinn, 1 Thl. Zink, 2 Thle. Quecksilber) eingerieben. Eine Schraube gestattet, die Bretter fest gegen die Scheibe anzudrücken. Mit dem Reibzeuge ist eine Metallkugel *M*, der Conductor des Reibzeuges, verbunden. Ausserdem ist an dem Reibzeuge oberhalb ein etwa 120° umfassender gebogener Glasstab befestigt, von welchem zwei aussen lackirte Stücke Seidenzeug herabhängen, die beiderseits die Scheibe bis auf einige Entfernung von den Saugern bedecken. (Die ausführlichere Beschreibung der Elektrisirmaschine siehe das betreffende Capitel.)

Wird die Scheibe im Sinne des Pfeiles gedreht, so ladet sich das Reibzeug *R* und sein Conductor *M* negativ, die Scheibe positiv. Letztere giebt ihre Elektricität an die Sauger und somit an den Conductor *C* ab.

Würde die Scheibe an allen Stellen mit den Kämmen des Conductors *C* direct in Berührung kommen, und beständen dieselben aus dem Stoffe des Reibzeuges, so würde dadurch der Conductor ebenso stark negativ geladen werden, wie er durch die Mittheilung der Elektricität der Scheibe positiv geladen wird. Da letztere Mittheilung indess schon ohne Berührung, nur bei der Annäherung erfolgt, fällt dieser störende Einfluss fort.

Entnehmen wir dem positiven Conductor seine Elektricität, indem wir ihm einen abgeleiteten Körper nähern, zu welchem sie in einem Funkenstrom übergeht, oder indem wir ihn direct mit der Erde verbinden, und lassen den Conductor des Reibzeuges isolirt, so würde sich in letzterem bald so viel negative Elektricität anhäufen, dass keine weitere Trennung der Elektricitäten an der Contactstelle des Reibzeuges mit der Scheibe stattfinden könnte. Man muss deshalb, um einen dauernden Strom von Elektricität aus dem positiven Conductor zu

erhalten, den Conductor des Reibzeuges zur Erde ableiten; und ebenso umgekehrt, um aus dem Conductor des Reibzeuges dauernd negative Elektrizität entnehmen zu können, den positiven Conductor der Maschine ableiten. (Das Speciellere siehe im Capitel Elektrisirmaschinen.)

Mit Hülfe der Elektrisirmaschine kann man die bereits angeführten 31 Versuche in grösserem Maassstabe anstellen.

Wir können grössere, auf der Oberfläche mit Goldblatt bedeckte, leichte Kugeln von Hollandermark oder Kork, oder vergoldete Kautschuk-

Fig. 11.

Fig. 12.

ballons an Seidenfäden aufhängen, sie gleich oder entgegengesetzt durch Berührung mit den Conductoren der Elektrisirmaschine laden und ihre Anziehung oder Abstossung beobachten.

Wir können ferner auf den Conductor ein an einem

Metalldrahte befestigtes Bündel von Papierstreifen, Fig. 11, aufsetzen und ihre gegenseitige Abstossung zeigen u. s. f.

Auch können wir an dem Conductor an einem Messingdraht eine runde Metallplatte über einer zweiten, auf dem Boden liegenden oder durch einen Draht damit verbundenen aufhängen und zwischen beide Platten Korkkugeln bringen, Fig. 12. Bei der Elektrisirung des Conductors springen sie abwechselnd gegen die obere und untere Platte. Ein beide Platten umschliessender Glaszylinder verhindert dabei ihr Fortfliegen nach der Seite (Volta's elektrischer Hagel).

Wir befestigen ferner an dem Ende eines mit dem Conductor der 32 Elektrisirmaschine verbundenen Drahtes einen mit Wasser getränkten Schwamm, beim Elektrisiren spritzt er sein Wasser aus; ein an seiner Stelle an den Draht geklebt und durch eine Flamme erweichtes Stück Siegellack bläst feine, wollenartige Fäden aus; ein an dem Drahte hängender Tropfen Gummiwasser wird ebenso, wenn der Draht in schlecht leitendes Terpentinöl getaucht wird, darin zu Fäden ausgeblasen; ein Quecksilbertropfen spitzt sich daselbst zu. Ein an dem Drahte hängender Tropfen Chlorcalciumlösung geräth in der Luft unter Auftreten leuchtender, in der Luft büschelartig sich verbreitender Entladungen in zitternde Bewegung.

Füllt man einen Metalltrichter mit capillarer Oeffnung mit einer Flüssigkeit, die darin bis zu einer bestimmten Höhe, ohne auszufließen, stehen bleibt, so fliesst sie beim Elektrisiren des Trichters aus. Ebenso verhält sie sich in einem Gefässe, welches mit einem Heber mit capillarer

Oeffnung versehen ist¹⁾. Der Grund ist die Abstossung zwischen dem aus der Oeffnung hervortretenden Tropfen und den Rändern derselben. Deshalb wird der Ausfluss namentlich bei engen Oeffnungen und längeren Ausflussröhren gesteigert²⁾. Bei Terpentinöl, Olivenöl, Alkohol ist die Ausflussmenge geringer als bei Wasser.

Nach Langer³⁾ sind die Ausflussmengen proportional der durch Abstossung zweier Messingkugeln gemessenen elektrischen Ladung. Ferner nimmt bei Salzlösungen (NaCl , MgSO_4 , NaNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HNO_3) die Ausflussmenge mit zunehmendem specifischen Gewicht ab, bei Mischungen von Methylalkohol und Aethylalkohol oder der Alkohole mit Wasser aber zu. Ein geringer Zusatz von NaCl , NaNO_3 , H_2SO_4 , Methylalkohol zu Wasser vermehrt die Ausflussmenge desselben.

Lösungen und verdünnte Säuren von gleichem specifischen Gewicht liefern verschiedene Ausflussmengen. Dieselben sind z. B. ceteris paribus:

spec. Gew. 1,18—1,20			spec. Gew. 1,07—1,09		
NaNO_3	NaCl	MgSO_4	H_2SO_4	HNO_3	HCl
87,6 mg	75,2	46,8	148,7	91,1	78,0.

Die verdünnten Säuren fliessen also im Allgemeinen schneller aus.

Methylalkohol-Wassermischung fliesst schneller aus als Aethylalkohol-Wassermischung. Zusatz von Methylalkohol zu letzterer erhöht die Ausflussgeschwindigkeit. Fette Oele fliessen langsam, ebenso Petroleum (etwa wie eine Lösung von 27,2 Proc. MgSO_4 oder 17,3 Proc. Aethylalkohol). Benzol fliesst etwa doppelt so schnell wie Petroleum⁴⁾.

33 Führt man einen Draht von einer erregten Elektrisirmaschine in ein Glas voll Tabaks- oder Salmiakdampf, so schlägt sich derselbe sehr schnell nieder in Folge der Influenz auf seine einzelnen Theilchen⁵⁾, namentlich an denjenigen Stellen der elektrischen Körper, wo die Dichtigkeit der Ladung relativ gross ist, also an Spitzen.

Man kittet z. B. in zwei gegenüberstehende verticale Wände eines 30 cm hohen und 15 qcm weiten Glaskastens zwei conaxiale, horizontale Messingstäbe ein, welche sich verschieben lassen und andere 10 cm lange verticale Messingstäbe tragen, an welchen an den einander zugekehrten Seiten Metallspitzen angebracht sind. Der Boden des Kastens ist durchbohrt, so dass man in denselben Tabaksdampf, Salmiaknebel (welche aber die Messingkämme angreifen), erhalten durch Hindurchblasen von Luft durch zwei mit Ammoniak und Salzsäure gefüllte Flaschen und gemeinsames Auffangen derselben in einer dritten Flasche, Rauch von

¹⁾ Nollet, Mém. de l'acad. de Paris 1745, S. 119. Beccaria, elettricismo artific. §. 653. Carmoy. Voigt's Magazin 7. 1, 64. — ²⁾ Vergl. auch Wirtz. Wied. Ann. 37, 378, 1889. Die Angabe, dass bei Salzlösungen die ausfliessende Menge ihrem specifischen Gewichte umgekehrt proportional ist, dürfte zu prüfen sein (Tate, Phil. Mag. [4] 21, 452, 1861). — ³⁾ Langer, Exner's Rep. 25, 461, 1889. Beibl. 13, 955. (Die Ladung wurde durch ein Stöhrer'sches Inductorium bewirkt.) — ⁴⁾ Vergl. übrigens Wirtz. Wied. Ann. 37, 576, 1889. — ⁵⁾ Guitard, Mech. Mag. 53, 346, 1850.

Papier oder dergleichen einleiten kann. Verbindet man die die Metallkämme tragenden Messingstäbe mit den entgegengesetzt geladenen Conductoren einer Elektrisirmaschine, so werden die Dampf- und Rauchtheilchen durch Influenz geladen und begeben sich theils an diejenigen Spitzen, welche ihnen am nächsten stehen, also eine überwiegende Anziehung auf die in den Theilchen influenzirte ungleichnamige Elektricität ausüben und bleiben daran haften. Theils werden sie direct elektrisirt, fliegen gegen die Wände oder ballen sich mit ihren durch Influenz ungleichnamig elektrischen Stellen zusammen, fallen nieder oder gehen, wie oben, an die Spitzen oder Wände.

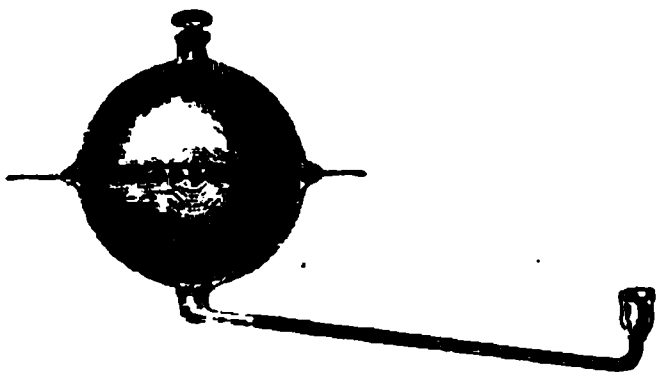
Man kann so staubhaltige Luft sehr vollständig von den Staubtheilchen befreien ¹⁾.

Verbinden wir den positiven und negativen Conductor einer Elektrisirmaschine durch einen Draht mit der Erde, so fließen beide Elektricitäten zu derselben ab. Verbinden wir beide Conductoren durch einen Draht mit einander, so gleichen sich dieselben gegenseitig aus. Wir erhalten in der einen oder der anderen Weise einen elektrischen Strom, der andauert, wenn wir die Elektrisirmaschine dauernd in Thätigkeit setzen.

Wir wollen vorläufig einige Wirkungen dieses Stromes ganz im Allgemeinen angeben.

Thermische Wirkungen. Man bringt einen etwa 0,1 mm dicken und 30 cm langen, spiralig gewundenen Platindraht in eine hohle Glaskugel, Fig 13, welche seitlich mit einem schräg liegenden, mit Wasser oder Alkohol gefüllten Capillarrohr versehen ist, und ziehen seine Enden

Fig. 13.



an zwei diametral gegenüber liegenden Stellen durch Löcher in der Kugel, woselbst sie luftdicht eingeschmolzen oder festgeschraubt werden. Oben ist die Kugel durch einen Stöpsel verschlossen (vergleiche die Beschreibung des elektrischen Luftthermometers im Capitel Wärmewirkungen des Stromes).

Leitet man einen auf die eine oder andere Art erhaltenen Strom der Elektrisirmaschine durch den Draht, so erwärmt er sich, theilt seine Wärme der Luft in der Kugel mit, und die Flüssigkeitssäule im Capillarrohr sinkt. Sind alle Theile der Elektrisirmaschine gut isolirt, so ist die Erwärmung die gleiche, mag nur der positive oder nur der negative Conductor mit dem einen Ende des Drahtes, das andere Ende mit der

¹⁾ Vergl. Aitken, Proc. Roy. Soc. Edinb., 20. Jan. 1884. Nature 29, 322. Beibl. 8, 639; Lodge und Clark, Phil. Mag. [5] 17, 214, 1884. Beibl. 8, 814. A. v. Obermayer und Pichler, Wiener Ber. 93, 408, 1886. Beibl. 10, 641.

Erde verbunden sein, oder mag man beide Enden des Drahtes je mit den beiden Conductoren verbunden haben.

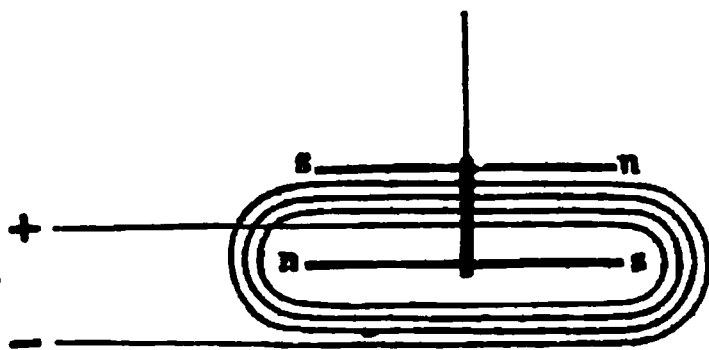
35 Chemische Wirkungen. Man unterbricht an irgend einer Stelle die Leitung des elektrischen Stromes und lässt daselbst die Leitungsdrähte in zwei Platinspitzen enden, die in eine Lösung von Jodkaliumkleister tauchen. Wird der elektrische Strom durch Drehen der Maschine auf die eine oder andere Art hergestellt, so färbt sich die Spitze, durch welche die positive Elektricität in die Lösung eintritt, bezw. die negative aus ihr austritt, durch das abgeschiedene Jod in Folge der Bildung von Jodstärke blau.

36 Physiologische Wirkungen. Leitet man plötzlich den Entladungsstrom der Elektrisirmaschine durch den mit seinem Muskel verbundenen, frei präparirten Hüftnerven (N. ischiadicus) eines Frosches, indem man eine Stelle desselben mit der Erde, eine andere mittelst eines an einem Glasstabe befestigten Drahtes mit dem geladenen Conductor der Elektrisirmaschine verbindet, so zuckt der Muskel. Ein ähnliches Zucken beobachtete schon im Jahre 1790 Galvani, als in der Nähe des Conductors einer Elektrisirmaschine ein Froschschenkel aufgehängt war und von dem Conductor Funken gezogen wurden.

Auch wenn man mit der Hand den stark geladenen Conductor der Elektrisirmaschine plötzlich berührt, empfindet man ausser dem stechenden Schmerz der Funken eine mehr oder minder starke Zuckung¹⁾.

37 Elektromagnetische Wirkungen. Man windet um einen rechteckigen Rahmen einen mit einer sehr gut isolirenden Hülle von Kautschuk überzogenen Draht in vielen Windungen, Fig. 14, hängt in den-

Fig. 14.



selben durch eine in der Mitte freigelassene Oeffnung an einen feinen Coconfaden einen dünnen Elfenbeinstab hinein, durch welchen in entgegengesetzten Lagen zwei möglichst gleich magnetisirte horizontale Stahlnadeln gesteckt sind (astatisches System), und bedeckt das

ganze Instrument mit einer vor Luftzügen schützenden Glashülle. Ein an der oberen Nadel befestigter, auf einer Kreistheilung spielender Zeiger gestattet, die Ablenkungen des astatischen Systems zu bestimmen. Der Apparat wird so aufgestellt, dass die Nadeln des letzteren den Windungen des Drahtes parallel sind. Man leitet durch die mit dem Namen „Multiplier“ bezeichneten Windungsreihen dieses „Galvanometer“ genannten Instrumentes den Strom der Elektrisirmaschine. Fließt die Elektricität des positiven Conductors zur Erde oder zum negativen Conductor, so werden die Nadeln so abgelenkt, dass die die Richtung des astati-

¹⁾ Das Weitere hierüber gehört in das Gebiet der Elektrophysiologie.

schen Nadelpaares bestimmende, stärker magnetische Nadel ihren nach Norden weisenden Pol nach links wendet, wenn man, mit der in den Multiplicator eintretenden positiven Elektricität fortschwimmend, sie anblickt. Fliesst durch den Multiplicator die Elektricität des negativen Conductors zur Erde ab, so findet die entgegengesetzte Ablenkung statt, wie wenn ein Strom positiver Elektricität durch den Multiplicator zum negativen Conductor flosse.

Sind alle Theile der Elektrisirmaschine gut isolirt, so sind bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit der Maschine, gleichem Zustande der umgebenden Luft u. s. f. in allen drei Fällen die Ablenkungen der Magnetnadel gleich gross.

Durch diese „elektromagnetischen“ Wirkungen kann man auch die 38 Elektricitätsbewegungen bei der Influenz beobachten.

Ist eine Kugel durch ein Galvanometer zur Erde abgeleitet und nähert man ihr plötzlich einen z. B. positiv geladenen Conductor, so entweicht die positive Influenzelektricität der Kugel durch das Galvanometer zur Erde und seine Nadel schlägt aus. Wird dann ebenso plötzlich die influenzirende Kugel entfernt oder durch Verbindung mit der Erde unelektrisch gemacht, so beobachtet man in Folge der entgegengesetzten Elektricitätsbewegung, resp. des Entweichens der negativen Influenzelektricität zur Erde eine ebenso grosse entgegengesetzte Ablenkung der Galvanometernadel.

Aus diesen Versuchen können wir folgern, dass ein zur Erde fliessen- 39 der Strom negativer Elektricität die gleichen, aber entgegengesetzten elektromagnetischen Wirkungen hervorbringt, wie ein gleich starker Strom positiver Elektricität, oder ein Strom, der durch die Ausgleichung gleicher Quantitäten positiver und negativer Elektricität hervorgerufen wird.

Wir können danach annehmen, dass die Vorgänge in allen drei Fällen identisch sind. Ziehen wir hierzu die Anschauungen über die Vertheilung der Elektricität in schlechten Leitern (§. 28), so können wir annehmen, nachdem sich die statische Anordnung der Elektricitäten auf der Oberfläche der Leiter hergestellt hat, dass in allen ihren Theilen von dem positiven Conductor bis zum negativen oder bis zur Erde die Elektricitäten in der Art geschieden werden, dass ihre positive Elektricität sich zur Seite des negativen, ihre negative Elektricität zur Seite des positiven Conductors wendet, und sich überall die einander gegenüberstehenden ungleichnamigen Elektricitäten der einzelnen Theilchen gegenseitig ausgleichen. Somit könnte man einen elektrischen Strom vorläufig als eine Aufeinanderfolge von Scheidungen und Vereinigungen beider Elektricitäten ansehen, möge er nun von einem positiv oder negativ geladenen Conductor durch die Leitung zur Erde oder von beiden Conductoren zur Mitte des Leiters fortschreiten (vergl. das Ausführlichere hierüber im Capitel Ohm'sches Gesetz und Elektrisirmaschine).

Zweites Capitel.

Gesetze der elektrostatischen Wechselwirkung.

1. Drehwage.

40 Ist ein irgendwie gestalteter, event. auch aus einzelnen von einander getrennten Theilen bestehender Leiter elektrisirt worden, so vertheilt sich die Elektricität auf ihnen nach bestimmten Gesetzen, d. h. die von ihren einzelnen Stellen ausgehenden elektrischen Wirkungen sind cet. par. verschieden stark. Das Studium dieser Gesetze umfasst das Gebiet der Elektrostatik.

Wir untersuchen zunächst die Grösse der Anziehung und Abstossung ungleichnamig oder gleichnamig elektrisirter Körper.

41 Hierzu dient nach dem Vorgange von Coulomb¹⁾ die Drehwage, welche jetzt nach den Angaben von P. Riess²⁾ gewöhnlich etwa in folgender Weise construirt wird. Auf einen Glascylinder, Fig. 15, von etwa 30 cm Höhe und Durchmesser ist eine Glasscheibe von etwas grösserem Durchmesser als Deckel aufgelegt, deren seitliche Verschiebungen durch kleine aufgekittete Elfenbeinknöpfchen verhindert werden. Sie ist in der Mitte von einer etwa 3,5 bis 4 cm weiten, und etwa 4 cm vom Rande des Cylinders von einer zweiten, ebenso weiten kreisförmigen Oeffnung *a* durchbohrt. Auf die mittlere Oeffnung *b* ist eine Messingfassung aufgekittet, in der sich eine zweite conisch eingeschliffene Fassung dreht, in welche eine etwa 40 cm lange Glasröhre eingekittet ist. Ein gegen einen Strich auf der Glasplatte weisender Zeiger an der Fassung gestattet, sie stets in dieselbe Lage einzustellen. Oben trägt die Glasröhre eine Messingfassung mit einer aufgelötheten, in der Mitte durchbohrten kreisförmigen Messingplatte. In die Durchbohrung ist der Kopf der Drehwage, Fig. 16 (a. S. 40), eingesetzt. Er besteht aus einem in die Durchbohrung eingeschliffenen

¹⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. de Paris 1785, p. 569—578. Eine grössere Drehwage: Ebend. 1787, p. 421 u. f. Collection des Mémoires publiées par la Société de Physique, T. I. Paris 1884. Die ersten vier Abhandlungen auch deutsch von W. König. Leipzig, Engelmann, 1890. Die Paginirung mit Bezugnahme auf das Original. — ²⁾ Riess, Pogg. Ann. 71, 381, 1847; Reibungselekt. 1, 69.

hohlen Messingconus, der eine am Rande schraubenförmig eingekerbte Messingplatte von etwa 7 cm Durchmesser und darüber eine an ihrer Cylinderfläche in Grade getheilte, etwas grössere Platte, den Torsionskreis, trägt. Ein auf verschiedenen Stellen der festen Messingplatte auf der

Fig. 15.

Fassung festzuklemmender Zeiger gestattet, die Stellung des Theilkreises abzulesen. Zu seiner Drehung sind einmal vier radiale Arme auf ihn aufgelöthet; dann aber wird für feinere Einstellungen gegen den Rand der eingekerbten Metallplatte mittelst einer Feder eine auf Lagern an der

den Theilkreis tragenden Fassung ruhende Schraube ohne Ende gegen- gedrückt. Durch ein Excentricum kann die Schraube vom Kreise zurück- gelegt und derselbe von ihr frei gemacht werden. Ein Hooke'scher Schlüssel, der auf einem schrägen, an der unteren Fassung der Glas- röhre befestigten, oben gabelförmigen Arm ruht, gestattet, die Schraube vom Beobachtungsorte aus zu drehen. Auf die Mitte des Theilkreises ist ein verticales Messingrohr aufgelöthet, in welchem ein oben mit einem Knopf versehener Messingdraht mittelst einer seitlichen Klemmschraube auf und nieder gestellt werden kann. Der Draht ist unten aufgeschlitzt. Durch eine Ueberfangsschraube kann in dem Schlitz ein dünner, in der Axe der Glasröhre verlaufender Draht festgeklemmt werden. Dieser Draht trägt unten einen kurzen verticalen, gleichfalls mit Schlitz und Ueberfangsschraube versehenen Draht, an dem eine kleine horizontale

Fig. 16.



Fassung befestigt ist, durch die der horizontale „Wagebalken“ der Drehwage hindurchgeht. Der Wagebalken wird aus einem etwa 3 cm langen, horizontalen Schellackcylinder gebildet, an den auf jeder Seite ein dünner, mit geschmolzenem Schellack überzogener Glasfaden von je 8 cm Länge an der Verlängerung seiner Axe angeklebt ist. An das eine Ende dieses Wagebalkens wird eine etwa 1 cm im Durchmesser haltende vergoldete Kugel von Hollundermark, an das andere eine etwa 3 cm im Durchmesser haltende kreisrunde, vertical gestellte Glimmerscheibe angekittet. Ein kleines, ausserhalb des Glaszylinders vor der Glimmerscheibe horizontal aufgestelltes Fernrohr mit Ocularmikrometer und einem Prisma vor dem Ocular, um von oben in dasselbe blicken zu können, gestattet, an der Glimmerscheibe die Stellung und die Schwin- gungen des Wagebalkens zu bestimmen. Eventuell leimt man noch in der Höhe desselben um den Glaszylinder einen in 360 Theile getheilten

Papierstreifen, um daran die Ablenkungen des Balkens ablesen zu können. Der ganze Apparat wird auf ein Brett mit drei Stellschrauben gestellt. Durch die seitliche Oeffnung a der Glasscheibe auf der Drehwage wird ein Schellack- oder Glasstab, der in der Mitte der durchbohrten Glasplatte befestigt ist und unten eine vergoldete Hollundermarkkugel u. dgl. trägt, in die Wage eingeschoben. Der an dem Stab befestigte Körper muss sich dann auf gleicher Höhe mit der Kugel am Wagebalken befinden. Ein auf der Glasscheibe und der diesen Stab tragenden Platte verzeichneter Strich gestattet eine stets gleiche Einstellung des letzteren. Durch Drehen der den Torsionskreis tragenden Röhre wird die Kugel des Balkens vor dem Elektrisiren bis an jenen Körper herangeführt.

Als Aufhängedraht für den meist sehr leichten (etwa 1 bis 2 g 42 schweren) Balken bedient man sich nach dem Vorgange von Coulomb gewöhnlich eines dünnen (0,07 bis 0,1 mm dicken) Silberdrahtes, der vorher längere Zeit durch ein etwas grösseres Gewicht belastet worden ist. Die Benutzung derartiger, namentlich weicher Drähte kann indess wegen ihrer unvollkommenen Elasticität zu grossen Fehlern Veranlassung geben. Zweckmässiger bedient man sich sehr dünner Stahldrähte, hartgezogener Neusilberdrähte oder dünner Quarzfäden, denen man, falls die Drehwage sehr empfindlich sein soll, eine bedeutende Länge giebt ¹⁾).

Man kann dazu die Drehwage zweckmässig in der Weise abändern, 43 dass man die den Torsionskreis u. s. f. tragende Hülse auf einem besonderen, in die Wand des Beobachtungslocales über der Drehwage ein-

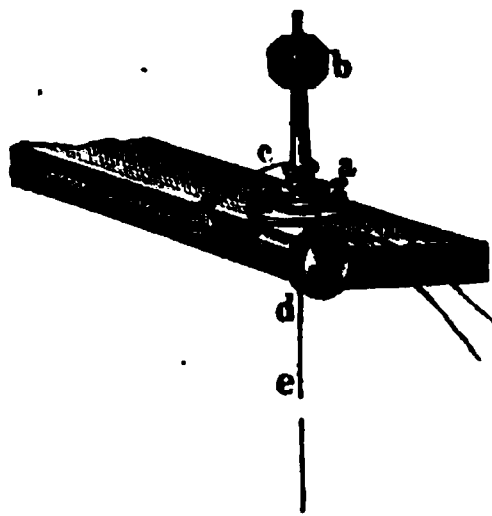
¹⁾ Die Einrichtung der Drehwage von Coulomb weicht nur in constructiven Einzelheiten, Fortlassen der Schraube ohne Ende, Drehung des den Draht tragenden, mit einem Zeiger versehenen Messingstabes in dem feststehenden Theilkreise von der im Text beschriebenen ab. Bei Coulomb hat der Aufhängedraht 75,8 cm Länge; 32,5 cm desselben wiegen nur 3 mg; eine an der Kugel am Ende des 5 bis 10 cm langen Balkens wirkende Kraft von 0,15 mg tordirt ihn um 360° .

Nur nach wiederholten Torsionen nach der einen oder anderen Richtung sind die vorübergehenden (temporären weniger permanenten) Torsionen eines Drahtes den wirkenden Kräften innerhalb gewisser Grenzen proportional; bei grösseren Elongationen wachsen sie stärker als die tordirenden Kräfte, namentlich bei weichen Drähten. Beobachtet man die temporären Torsionen, ohne von ihnen die permanenten Torsionen abzuziehen, so sind auch nur, wenn der Draht wiederholt stark nach einer Seite tordirt war, die nach derselben Seite durch schwächere Kräfte erzielten temporären Torsionen den Kräften innerhalb gewisser Grenzen proportional und bleibt die Nulllage constant. Indess ändert sie sich bei den weichen Drähten durch Temperaturänderungen, Erschütterungen, ebenso auch die elastische Nachwirkung und die jedesmalige Einstellung. Auch bei bifilarer Aufhängung der Körper an zwei Drähten (Harris, Phil. Trans. 1836, 2, 417) treten die sehr störenden Einflüsse der unvollkommenen Elasticität in ganz gleicher Weise auf, wenn nicht die aufgehängten Körper sehr schwer sind, so dass gegen die rücktreibende Kraft der Schwere die Abweichungen der Torsionen von der Proportionalität mit den wirkenden Kräften verschwinden. Es ist deshalb angezeigt, bei allen diesen Versuchen dünne, harte Drähte bzw. nach Boys (Phil. Mag. [5] 28, 14, 1889) Quarzfäden zu verwenden (vgl. u. A. G. Wiedemann, Pogg. Ann. 126, 1, 1865; Wied. Ann. 6, 485, 1878).

± minus

gemauerten hölzernen Arm befestigt (Fig. 17). Die Hülse wird auf eine kreisförmige, in der Mitte durchbohrte Messingplatte *c* gelöthet, welche sich auf einer zweiten, ebenso durchbohrten, auf den Holzarm geschraubten Messingplatte *a* durch drei um je 120 Grad von einander entfernte Schrauben centriren lässt. Auch kann man den Hooke'schen Schlüssel durch einen Schnurlauf ersetzen, indem man der Schraube ohne Ende einen etwa 3 cm im Durchmesser haltenden Kopf mit rinnenartig vertieftem Rande giebt, in denselben eine Schnur einlegt und ihre Enden durch zwei daneben befindliche Oesen bis zum Beobachter hinzieht.

Fig. 17.



Durch Anziehen des einen oder anderen Endes kann man die Einstellung des Torsionskreises mit dem daran hängenden Draht und Wagebalken sehr genau bewerkstelligen ¹⁾.

Ferner befestigt man zweckmässig unten an dem Wagebalken in der Richtung der Drehungsaxe ein

dünnes Stäbchen von Elfenbein oder Aluminium, versieht dasselbe mit ein paar Flügeln oder einer kleinen horizontalen, kreisrunden Platte unterhalb, und lässt sie in Oel tauchen, um dadurch die Schwingungen des Wagebalkens zu dämpfen ²⁾. In den Glaszylinder der Drehwage stellt man eine Glasschale mit englischer Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid, um die Luft trocken zu erhalten.

Da endlich beim Einbringen elektrisirter Körper in die Drehwage und Mittheilung der Elektricität an die am Wagebalken befestigte Kugel Elektricität auf der Glaswand der Umhüllung vertheilt wird, welche darauf verbleibt und so bei Drehungen des Wagebalkens störend einwirken kann, so nimmt man zweckmässig die Hülle der Drehwage aus Metall oder überzieht das Innere des Glaszylinders mit Stanniol, welches

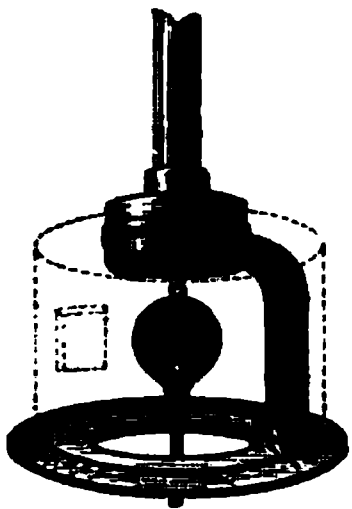
¹⁾ Vergl. G. Wiedemann, Pogg. Ann. 126, 1, 1865.

²⁾ Glycerin empfiehlt sich hierzu durchaus nicht, da es die eingesenkten Körper nicht stets in die ihnen durch die zu beobachtenden Kräfte gebotene Ruhelage zurückkehren lässt. Zweckmässig verwendet man die von Töpler (Wien. Anz. 1873, Nr. 17; Pogg. Ann. 149, 416, 1878) empfohlene Luftdämpfung. An dem nach unten gehenden Elfenbeinstäbchen wird eine rechteckige verticale Platte von Aluminium, Glimmer, Papier befestigt, die sich mit ihren Kanten den Wänden einer cylindrischen, dem Elfenbeinstäbchen conaxialen Büchse nahe anschliesst. In dieselbe sind senkrecht zur Richtung der Platte Querwände eingesetzt, die fast bis an ihre Mitte reichen, so dass die Luft bei den Schwingungen je von einem Quadranten der Büchse zum anderen übergehen muss.

zur Erde abgeleitet wird. An ein paar Stellen werden Fenster aus Drahtgaze oder kleine gitterförmige Oeffnungen im Stanniol angebracht, um in das Innere hineinsehen zu können (vgl. §. 52).

Die Stellung des Balkens kann viel genauer, als in der angegebenen 44 Weise, durch die sogenannte Spiegelablesung bestimmt werden, welche zuerst von Poggendorff¹⁾ für magnetische Beobachtungen angegeben und vielfach von Gauss²⁾ benutzt worden ist. Der den Wagebalken tragende Metall- oder Elfenbeinstab wird nach oben bis über die die

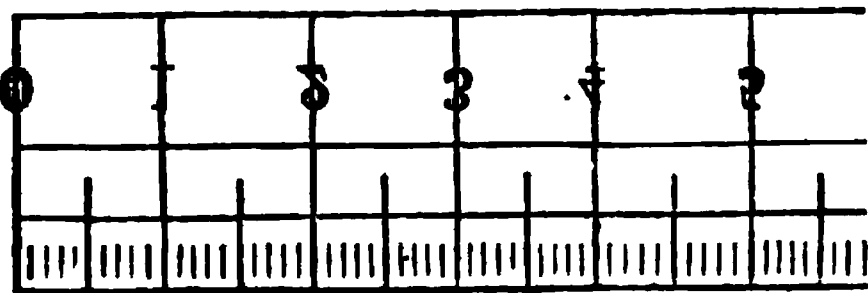
Fig. 18.



Torsionswage schliessende Glas- oder Metallplatte verlängert und auf ihn eine leichte, mit einer Schraube festzustellende Hülse geschoben, auf die ein dünner Spiegel (ein versilbertes, sehr ebenes Mikroskop-Deckgläschen) von etwa 2 cm Höhe und 3 cm Breite geklebt ist. Für genauere Versuche kann man auch noch den Spiegel auf eine besondere Metallplatte kitten, die durch eine mittlere Schraube und drei seitliche Stellschrauben an eine zweite, an der Hülse befestigte verticale Platte angeschraubt wird. Die Glasröhre wird dann nicht direct auf die

Fassung auf der Glasplatte aufgesetzt, sondern auf eine zweite Fassung, die von einem starken Messingbügel oder von drei bis vier etwa 6 bis 8 cm langen Messingstäben getragen wird, Fig. 18. Ueber die obere Fassung wird eine cylindrische Hülse von Hartgummi oder Messingblech

Fig. 19.



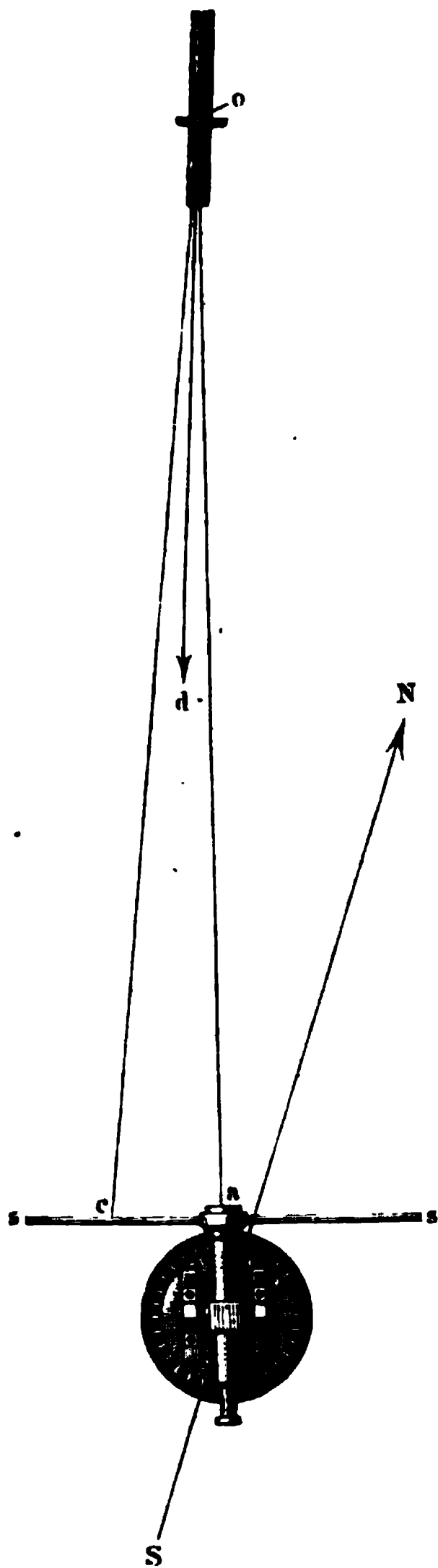
geschoben, deren Höhe dem Abstände der Fassungen entspricht, und in die auf der dem Spiegel gegenüber liegenden Seite eine durch eine planparallele Glasplatte zu schliessende Oeffnung eingeschnitten ist.

Die Glasplatte ist etwas schräg mit ihrer oberen oder unteren Kante nach vorn geneigt, damit die von aussen kommenden, von ihr reflectirten Strahlen nicht mit denen vom Spiegel zusammenfallen und die Bilder trüben. Dem Spiegel gerade gegenüber wird eine in Spiegelschrift geschriebene, in Millimeter getheilte Scala, Fig. 19, aufgestellt, und ihr Spiegelbild durch ein über oder unter ihrer Mitte befestigtes, mit Fadenkreuz versehenes Fernrohr in dem Spiegel betrachtet. Man bedient sich hierzu besonderer, auf Papier gedruckter Scalen, welche auf eine Leiste von trockenem Holz geklebt werden. Um das Verziehen des Holzes zu vermeiden, klebt man auf die Hinterseite derselben gleichfalls einen Papierstreifen oder leimt eine Längsleiste auf ihre Hinterseite, so dass sie

¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 7, 121, 1826. — ²⁾ Gauss, Gött. Gel. Anz. 1833, Nr. 205 bis 207.

einen T förmigen Querschnitt erhält. Statt der Papierscalen hat Lamont Scalen von Milchglas vorgeschlagen, welche von hinten durch Lampen beleuchtet werden. — Auch kann man Scalen von Spiegelglas benutzen,

Fig. 20.



welche eventuell auf der Hinterseite mit einer sehr dünnen Schicht von weisser Oelfarbe angestrichen werden. — Die Axe des Fernrohrs wird senkrecht gegen die Scala gestellt, und über die Mitte des Objectivs ein unterhalb beschwerter Faden über die Scala hinübergehängt. In der Ruhelage des Spiegels muss man dann den gerade unter dem Faden liegenden Theilstrich der Scala sehen, welcher somit den Nullpunkt der Theilung darstellt.

Dreht sich der Spiegel mit dem Balken, Fig. 20, um einen Winkel $aod = \alpha$, so sieht man in ihm an dem dem Fadenkreuz des Fernrohrs gerade gegenüber liegenden Punkte o denjenigen Theilstrich c der Scala, dessen Verbindungslinie co mit dem Punkte o mit der Linie ao den Winkel 2α macht. Steht also die Scala senkrecht auf der der Axe des Fernrohrs entsprechenden Linie ao und ist der dieser Axe entsprechende Nullpunkt der Scala a , so ist die an der Scala abgelesene Länge $ac = oa \cdot \operatorname{tg} 2\alpha$, oder $\operatorname{tg} 2\alpha = ac/ao$.

Der Abstand ao ist in demselben Maasse zu bestimmen, in welchem auch die Scala getheilt ist. — Aus der berechneten $\operatorname{tg} 2\alpha$ kann man den Winkel α berechnen. — Nimmt man indess den Abstand ao etwa 1 bis 2 m gross, so ist bei geringen Ablenkungen des Spiegels die halbe Tangente des doppelten Winkels $\frac{1}{2} \operatorname{tg} 2\alpha$ so wenig von dem Bogen α selbst verschieden, dass in den meisten Fällen die direct beobachtete Ablenkung der ablenkenden Kraft proportional gesetzt werden kann. (Bei einem Abstand

der Scala vom Spiegel von 2 m und Ablenkung des Spiegels um $\alpha = 1^\circ$ würde der entsprechende Bogen $\alpha = 34,91$ mm und $\frac{1}{2} \operatorname{tg} 2\alpha = 34,92$ mm sein.) Für weitere Ablenkungen kann die folgende Tabelle zur Reduction der Beobachtungen verwendet werden.

$tg\ 2\alpha$	$\frac{1}{2}tg\ 2\alpha$	$tg\ \alpha$	Diff.	$tg\ 2\alpha$	$\frac{1}{2}tg\ 2\alpha$	$tg\ \alpha$	Diff.	$tg\ 2\alpha$	$\frac{1}{2}tg\ 2\alpha$	$tg\ \alpha$	Diff.
50	25	25	0,01	270	135	132,6	2,4	450	225	214,6	10,4
100	50	49,9	0,1	280	140	137,4	2,6	460	230	219,0	11,0
110	55	54,8	0,2	290	145	142,1	2,9	470	235	223,3	11,7
120	60	59,7	0,3	300	150	146,8	3,2	480	240	227,5	12,5
130	65	64,7	0,3	310	155	151,5	3,5	490	245	231,8	13,2
140	70	69,7	0,3	320	160	156,1	3,9	500	250	236,1	13,9
150	75	74,6	0,4	330	165	160,7	4,3	510	255	240,3	14,7
160	80	79,5	0,5	340	170	165,3	4,7	520	260	244,4	15,6
170	85	84,4	0,6	350	175	169,9	5,1	530	265	248,6	16,4
180	90	89,2	0,8	360	180	174,5	5,5	540	270	252,7	17,3
190	95	94,1	0,9	370	185	179,1	5,9	550	275	256,8	18,2
200	100	99,0	1,0	380	190	183,6	6,4	560	280	260,9	19,1
210	105	103,9	1,1	390	195	188,1	6,9	570	285	264,9	20,1
220	110	108,7	1,3	400	200	192,6	7,4	580	290	269,0	21,0
230	115	113,5	1,5	410	205	197,0	8,0	590	295	273,0	22,0
240	120	118,4	1,6	420	210	201,5	8,5	600	300	277,0	23,0
250	125	123,1	1,9	430	215	205,9	9,1	610	305	280,9	24,1
260	130	127,8	2,2	440	220	210,3	9,7	620	310	284,9	25,1

Die Tangenten sind mit 1000 multiplicirt ¹⁾.

Befindet sich die reflectirende Ebene des Spiegels nicht genau in 45 der Drehungsaxe, sondern ist sie davon um den horizontalen Abstand b entfernt, so ergibt sich der Uebelstand, dass bei einer etwas bedeutenderen Drehung die verlängerte Axe des Fernrohres nicht mehr den Spiegel trifft. Ferner ändert sich auch bei der Ablenkung der Abstand des Mittelpunktes der Scala vom Spiegel. Ist der Abstand der Scala von der Drehungsaxe $= a$, so ist in der Ruhelage des Spiegels jener Abstand $a - b$. Wird der Spiegel um α^0 abgelenkt, so ist nun dieser Abstand nahezu

$$a - b \cos \alpha.$$

Steht die Axe des Fernrohres oder die Linie ao nicht auf der Scala senkrecht, oder liegt der bei der Ruhelage des Spiegels durch das Fernrohr beobachtete Nullpunkt der Scala nicht genau in der durch die Axe des Fernrohres gelegten verticalen Ebene, so sind die bei gleichen Drehungswinkeln des Spiegels $+\psi$ und $-\psi$ nach beiden Seiten beobachteten Ablenkungen an der Scala nicht gleich. Man kann Reductionsformeln aufstellen, welche die hier gefundenen Ablenkungen auf die richtigen reduciren, oder besser durch Stellschrauben die Scala so lange drehen, bis die normale Stellung erreicht ist.

¹⁾ Vollständige „Reductionstabellen zur Gauss-Poggendorff'schen Spiegelablesung“ von P. Czermak. gr. 4^o. XXIV und 86 Seiten. Berlin, J. Springer, 1890.

- 46 Befindet sich ferner auf dem Wege der Strahlen von der Scala zum Fernrohr eine planparallele Glasplatte von der Dicke d , so verschieben sie sich seitlich, wenn sie nicht auf die Platte senkrecht auffallen. Ist n das Brechungsverhältniss des Glases, so muss von dem Abstände der Scala vom Spiegel der Werth $d(n - 1)/n$ subtrahirt werden, um den für den gemessenen Abstand zu setzenden zu erhalten. Für gewöhnliches Glas ist $n = \frac{3}{2}$, also die Correctur etwa $\frac{1}{3}d$. — Wenn an Stelle eines an der Vorderfläche spiegelnden Spiegels ein an der Hinterfläche spiegelnder genommen wird, und die Glasdicke desselben δ ist, ist zu dem von der Vorderfläche aus gemessenen Abstände vom Spiegel und Scala der Werth δ/n , oder für gewöhnliches Glas etwa $\frac{2}{3}\delta$ zu addiren.

Ist der Spiegel gegen die Visirrichtung in der Verticalebene nicht um 90° geneigt, so ist eine weitere Correction nöthig. Die Spiegelnormale treffe die durch die Scala gelegte Verticalebene in der Höhe N über der Scala, die durch die Spiegelmitte gelegte Horizontalebene treffe sie in der Höhe H und die Visirlinie des Fernrohres in der Höhe F . An Stelle des Horizontalabstandes A_0 der Scala vom Spiegel ist dann zu verwenden der Werth

$$A = A_0 + \frac{(N - H)(N - F)}{A_0}.$$

Ist der Spiegel gekrümmt und hat den Krümmungsradius r , so ist für den direct gemessenen Scalenabstand A_0 der Werth $A_0(1 + e/r)$ zu setzen, wo e der Abstand des Spiegels von der Drehungsaxe ist ¹⁾.

- 47 Ist die mittlere Lage des Spiegels S fixirt und kann man das Fernrohr mit der Scala nicht in einer zu seiner Ebene nahezu senkrechten Richtung aufstellen, so kann man vor dem Spiegel etwas über oder unter seiner mittleren Höhe in der Richtung der reflectirten Strahlen einen zweiten im Winkel von 45° oder in einem anderen Winkel gegen ihn geneigten festen Spiegel S_1 aufstellen und in diesem durch Reflexion mittelst des Fernrohres die vor dem ersten Spiegel S befestigte Scala beobachten ²⁾.

Stellt man den festen Spiegel nahezu parallel vor dem drehbaren Spiegel auf, so kann man auch durch n -fache Reflexion mittelst des auf gewöhnliche Weise vor letzterem angebrachten Fernrohres mit Scala die letztere sehen.

Ist α die Winkelablenkung, R der Abstand der Scala vom drehbaren Spiegel, α die Zahl der Theilstriche auf der Scala, so ist $\alpha = kL/R$, wo bei der gewöhnlichen Anordnung $k = \frac{1}{2}$. Beobachtet man dagegen das m te reflectirte Bild, so ist $k = \frac{1}{2}(m + 1)^{-2}$ ³⁾.

¹⁾ Das Weitere über die Spiegelablesung gehört in das Gebiet der Optik; vgl. darüber Lamont, Magnetismus, Leipzig, Voss, 1867, S. 143 u. flgde.; sowie F. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik, Leipzig, Teubner, 6. Aufl., S. 164. — ²⁾ Vgl. Leonhard Weber, Centralz. f. Opt. u. Mech. 10, 173, 1889; Beibl. 13, 982. H. E. J. G. du Bois, Wied. Ann. 38, 494, 1889. — ³⁾ N. Piltschikoff, Journ. de Phys. [2] 8, 330, 1889; Beibl. 14, 761.

Statt der geraden Scala ist auch eine halbkreisförmige Scala zu 48 verwenden. Man biegt ein etwa 6 cm breites starkes Blech zu einem Halbkreise von 1 m Radius und befestigt es in der Horizontalebene durch über- und untergelöthete Bleche und Bretter. Auf seine Innenseite wird eine Scala geklebt. Stellt man das Blech so auf, dass sich der Spiegel in seinem Mittelpunkt befindet, das Fernrohr, mit dem man die Scala auf dem Blech beobachtet, über der Mitte derselben liegt, so sind die durch das Fernrohr beobachteten Verschiebungen der Scala den halben Drehungswinkeln des Spiegels proportional und man kann die letzteren nach beiden Seiten bis zu 45° verfolgen.

Auch kann man die Ablenkungen objectiv darstellen. Man bedient 49 sich statt des ebenen Spiegels eines kleinen Hohlspiegels von etwa 1 m Kugelradius. Man stellt ihm in nahezu 1 m Entfernung gegenüber eine Scala auf, welche durch einen vorn geöffneten Kasten gegen seitliches Licht geschützt ist, Fig. 21. Unter der Mitte der Scala befindet sich

Fig. 21.

im Kasten ein verticaler Spalt, der durch zwei in einem horizontalen Schlitten verschiebbare Metallschneiden gebildet ist. Hinter den Spalt stellt man eine hell brennende Petroleumlampe. Bei richtiger Stellung des Kastens mit der Scala und der Lampe wird das Bild des Spaltes vom Spiegel auf die Scala als eine scharfe Lichtlinie projicirt, die sich bei den Drehungen des

Spiegels nach denselben Gesetzen verschiebt, wie das in einem Planspiegel durch ein Fernrohr beobachtete Bild der Scala.

Den Hohlspiegel kann man auch durch einen Planspiegel ersetzen und davor eine Convexlinse von geeigneter Brennweite anbringen, welche die von dem Spalt kommenden Strahlen auf den Spiegel und von ihm zurück in einem deutlichen Bilde auf die Scala projicirt; indess werden bei etwas grösserer Ablenkung des Spiegels die Bilder wegen des Durchganges der reflectirten Strahlen durch die Ränder der Linse weniger deutlich ¹⁾.

Zur Prüfung der gehörigen Isolation der Drehwage bringt man 50 durch Drehen des Torsionskreises die „bewegliche“ Kugel am Wage-

¹⁾ Die Projection derartiger Ablenkungen ist von E. du Bois-Reymond im Jahre 1855 bei galvanometrischen Versuchen beschrieben worden (Pogg. Ann. 95, 607).

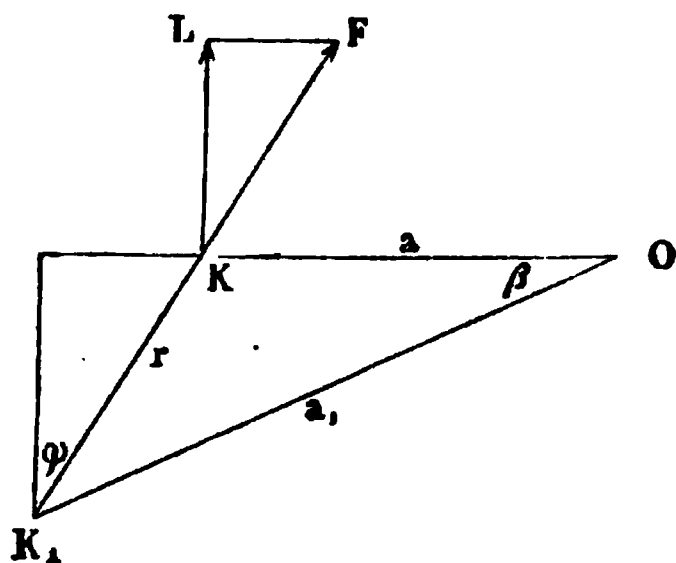
balken ohne Druck gerade in Berührung mit der in die Wage von oben hineingesenkten „Standkugel“. Man nimmt letztere heraus, elektrisirt sie und senkt sie wieder ein, wobei sie einen Theil ihrer Elektricität der beweglichen Kugel mittheilt, die nun von der festen Kugel abgestossen wird. Man beobachtet, ob sie sich derselben nur langsam nähert, also der Elektricitätsverlust mit der Zeit nur gering ist. Ist die bewegliche Kugel endlich wieder bis zur Berührung mit der festen gekommen, so darf sie nach derselben nicht von Neuem von ihr abgestossen werden, da sie sonst durch den Balken ihre Elektricität verloren und sich erst an der festen Kugel von Neuem geladen hätte.

- 51 Zur Graduierung der Torsionswage wird ihr Draht unten mit einem Körper von bekanntem Trägheitsmoment k , z. B. einem ihm conaxialen verticalen Metallcylinder von bekannten Dimensionen und Gewicht belastet und nach der Ablenkung desselben aus der ursprünglichen Torsionslage seine (einfache) Schwingungsdauer T , d. h. die Zeit zu einem Hin- oder einem Hergang, beobachtet. Der Torsionscoëfficient M des Drahtes ist gegeben durch die Gleichung

$$T = \pi \sqrt{\frac{k}{M}} \quad *)$$

Während beide Kugeln K und K_1 der Drehwage unelektrisch sind, sei ihr Balken in einer bestimmten Nulllage. Nach der Elektrisirung der Kugeln,

Fig. 22.



wobei sie sich anziehen oder abstoßen, sei der Balken in einer um den Winkel β gegen seine Nulllage gedrehten Lage, etwa durch Rückdrehung des Torsionskreises um den Winkel α , eingestellt; dann ist der Torsionswinkel des unteren Endes des Drahtes $\beta + \alpha$. Nehmen wir an, dass die zwischen den Kugeln thätige Kraft F (Fig. 22) in der Richtung der Verbindungslinie r ihrer Mittelpunkte

wirkt, so ist, wenn die Abstände der festen und der beweglichen Kugel K_1 und K vom Drehungsmittelpunkte O gleich a_1 und a sind, der Winkel zwischen r und $OK = 90 + \varphi$ ist, das auf die Kugel K ausgeübte Drehungsmoment $= L = F \cdot a \cdot \cos \varphi$. Da aber $r \cos \varphi = a_1 \sin \beta$ ist, so folgt

$$L = \frac{F \cdot a \cdot a_1}{r} \sin \beta.$$

Mithin ist in der Gleichgewichtslage

$$\frac{F \cdot a \cdot a_1}{r} \sin \beta = M(\beta + \alpha).$$

Ist $a = a_1$, so ist $r = 2a \sin \frac{1}{2} \beta$, und

$$F a \cos \frac{1}{2} \beta = M(\beta + \alpha).$$

is defined by $L = M \cdot \theta$, where L is the moment of the couple, θ the angle of torsion
- equation of motion: $\ddot{\theta} + \frac{M}{K} \theta = 0$ where K is the mom. of inertia. Hence, just

Die Abstossung der Kugeln kann am sichersten gemessen werden, 52 indem man sie wieder auf dieselbe Entfernung r oder die zu ihnen führenden Radien auf denselben Winkelabstand β bringt, wo dann F direct $(\beta + \alpha)$ proportional wird.

Man kann auch eventuell den Winkelabstand β veränderlich lassen. Wir werden später sehen, dass die Abstossung, bezw. Anziehung F der Kugeln der Drehwage, wenn sie klein sind im Verhältniss zu ihrem Abstände, dem Product der Elektrizitätsmengen e und e_1 in ihnen und umgekehrt dem Quadrat des Abstandes r ihrer Mittelpunkte proportional ist, also $F = \text{const. } ee_1/r^2$ ist. Dann wird

$$M(\beta + \alpha) = \text{const} \frac{ee_1}{r^3} aa_1 \sin \beta,$$

bezw. wenn $a = a_1$ ist:

$$M(\beta + \alpha) = \text{const} \frac{ee_1}{r^2} a \cos \frac{1}{2} \beta = \text{const} \frac{ee_1}{4a} \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \beta \operatorname{tg} \frac{1}{2} \beta}.$$

Eine Abänderung erleidet diese Formel durch die Influenz der elek- 53 trisirten Kugeln auf die die Wage umgebende Hülle. Ist dieselbe aus Metall und als eine Kugel mit dem Mittelpunkte O und dem Radius b anzunehmen, so wirkt die durch die Elektrizität e_1 in K_1 in ihr influenzierte Elektrizität, wie wenn in einem auf dem Radius OK_1 von O um b^2/a_1 entfernten Punkte die Elektrizitätsmenge $-e_1 b/a_1$ angehäuft wäre (siehe weiter unten). Diese letztere übt dann auf K ein Drehungsmoment aus, welches gleich ist

$$ee_1 \frac{\frac{b}{a_1} \cdot \frac{b^2}{a_1} a \sin \beta}{\left(a^2 - 2a \frac{b^2}{a_1} \cos \beta + \frac{b^4}{a_1^2}\right)^{3/2}} = ee_1 \frac{aa_1 \sin \beta}{b^3 \left(1 - 2 \frac{aa_1}{b^2} \cos \beta + \frac{a^2 a_1^2}{b^4}\right)^{3/2}}.$$

Ist b gegen a und a_1 gross, so wird demnach das gesammte, sowohl durch die directe Wirkung von K auf K_1 , als auch durch die influenzierte Elektrizität auf K_1 ausgeübte Drehungsmoment annähernd ¹⁾:

$$ee_1 aa_1 \sin \beta \left(\frac{1}{r^3} - \frac{1}{b^3}\right) = M(\beta + \alpha).$$

Ladet man die eine Kugel, z. B. K , der Drehwage immer mit gleichen Elektrizitätsmengen und bringt die mit verschiedenen Elektrizitätsmengen e_1 geladene Kugel K_1 in ihre Nähe, so kann man hiernach auch die Elektrizitätsmengen e_1 bestimmen.

Bei der gewöhnlichen Construction der Drehwage wird Winkel β direct an der Papierscala auf der Glashülle am Torsionskreise abgelesen. Bei Anwendung der Spiegelablesung ergibt sich β ebenfalls direct aus der Beobachtung des Spiegelbildes der Scala, wenn bei der Berührung

¹⁾ Maxwell, Treatise, 1. Aufl. 1, 265, 1873; 2. Aufl. 1, 333, 1881.

der Kugeln das Fernrohr auf den Nullstrich eingestellt war. Entfernt man nachher die Standkugel, so dass sich der den Wagebalken mit Spiegel tragende Draht völlig detordirt, so ist der Winkel, um den der Spiegel nunmehr nach der negativen Seite von der Nulllage ausschlägt, gleich α ¹⁾.

- 54 Bei den Messungen mit der Drehwage hat man den mit der Zeit erfolgenden Elektrizitätsverlust der Leiter zu berücksichtigen, durch den sich ihre Wechselwirkung allmählich vermindert. Er hat zwei Ursachen, einmal die Fortleitung der Elektrizität durch die die geladenen Leiter tragenden Stützen, sodann die Elektrizitätsabgabe an die umgebende Luft ²⁾.

Zur Untersuchung des Verlustes ladet man die Standkugel und die bewegliche Kugel der Drehwage, während sie in Contact sind, etwa durch Berührung mit einem elektrisirten, an einem Schellackstabe befestigten Metallknopf, und bestimmt die Abnahme der Abstossung der Kugeln, sei es, dass man ihren Abstand durch jeweilige Drehung des Torsionskreises constant erhält, oder die Abnahme ihres Abstandes bei unveränderter Einstellung des Kreises beobachtet. Will man den Verlust durch die Stützen und die Luft gesondert bestimmen, so ersetzt man nach diesem Versuche die Stütze der Standkugel durch mehrere parallele und gleiche. Die Ableitung wird dadurch proportional mit der Zahl der Stützen gesteigert. Aus der Zunahme der hierbei erfolgenden Abnahme der Abstossung der Kugeln könnte man eventuell die Ableitung durch die der ersten hinzugefügten Stützen bestimmen. Isoliren dieselben vollständig, so bleibt bei neuer Ladung der Kugeln die Abnahme ihrer Abstossung mit der Zeit die gleiche. — Sind die Stützen oder Träger der Kugeln der Drehwage gute Isolatoren, so beruht die Abnahme der Abstossung nur auf der Abgabe der Elektrizität an die Luft (siehe das betr. Capitel).

- 55 Für die Berechnungen der Versuche an der Drehwage pflegt man anzunehmen, dass die Abgabe der Elektrizität an die Umgebung der Ladung der Kugeln proportional ist ³⁾. Man bezeichnet als Zerstreuungscoëfficienten α den Elektrizitätsverlust, welchen ein mit der Elektrizitätsmenge Eins geladener Körper während der Zeiteinheit erleidet. Ist dann e_0 die Elektrizitätsmenge in ihm zur Zeit Null, e dieselbe zur Zeit t , so ist der Elektrizitätsverlust während der Zeit dt gleich $de = -\alpha e dt$, woraus folgt:

$$\alpha = \frac{1}{t} \log \frac{e_0}{e} \text{ oder annähernd } \alpha = \frac{2}{t} \frac{e_0 - e}{e_0 + e},$$

wenn man den Logarithmus in einer Reihe entwickelt.

¹⁾ G. Wiedemann, l. c., §. 42. — ²⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. des Sc. 1785, p. 575, 612. — ³⁾ Da der Antrieb an jeder Stelle dem Quadrate der Oberflächendichte daselbst proportional ist, so wäre die Annahme eines quadratischen Verhältnisses wohl eigentlich richtiger.

Hat man in der Drehwage die Standkugel und ebenso die gleich grosse bewegliche Kugel je mit der Elektrizitätsmenge e_0 geladen und ihre Abstossung zu den Zeiten 0 und t bestimmt, indem man durch Drehung des Torsionskreises um die Winkel φ_0 und φ die Kugeln zu beiden Zeiten in derselben Entfernung hielt, so ist $\varphi_0 = \text{const } e_0^2$, $\varphi = \text{const } e^2$, also auch:

$$\alpha = \frac{1}{2t} \log \frac{\varphi_0}{\varphi} \text{ oder annähernd } \alpha = \frac{1}{t} \frac{\varphi_0 - \varphi}{\varphi_0 + \varphi}.$$

Hat man bei Anwendung einer Stütze den Zerstreuungscoefficienten α_1 , bei der von n Stützen den Coefficienten α_n gefunden, so ist der Zerstreuungscoefficient α_0 für die Luft allein annähernd:

$$\alpha_0 = \alpha_1 - \frac{\alpha_n - \alpha_1}{n - 1} = \frac{n\alpha_1 - \alpha_n}{n - 1}.$$

Der Zerstreuungscoefficient durch eine ableitende Stütze allein ist also $\alpha_1 - \alpha_0$.

Ist der Zerstreuungscoefficient α bestimmt, so kann man die Ergebnisse von Versuchen zu verschiedenen Zeiten t nach der ersten Ladung der Kugeln der Drehwage mit einander vergleichbar machen, indem man sie auf die Zeit $t = 0$ der ersten Ladung reducirt. Die dieser Zeit entsprechende, in Rechnung zu ziehende Ladung ergibt sich aus $e = e_0 e^{-\alpha t}$ und ist annähernd:

$$e_0 = e \frac{2 + \alpha t}{2 - \alpha t} \text{ oder auch } e_0 = e \frac{1}{1 - \alpha t},$$

wenn α klein und e die durch die Versuche mit der Drehwage beobachtete Ladung zur Zeit t ist.

Die eben entwickelten Sätze haben indess nur eine beschränkte 56 Gültigkeit.

Zunächst ist die Ableitung durch die Stützen eine complicirte Erscheinung. Anfangs ladet sich ihre Oberfläche mit Elektrizität in abnehmender Dichtigkeit von dem elektrisirten Körper an, und erst allmählich tritt an Stelle der während dieser Zeit variablen eine constante Strömung der Elektrizität durch dieselben ein (vgl. das Capitel Ladungszeit der Leiter). Der Elektrizitätsverlust des elektrisirten Körpers ist daher anfangs bedeutender als nachher. So war z. B. bei einem Versuche von Coulomb, der die Standkugel der Drehwage an einem 40 cm langen Coconfaden aufhängte, der Zerstreuungscoefficient α anfangs $1/28$, nach 67 Minuten nur $1/120$. Ist die regelmässige Ladung der Oberfläche der Stützen hergestellt, so fliesst in Folge des schnelleren Abfalls der Dichtigkeit auf den kürzeren bis zu ihrem Ende in der Zeiteinheit mehr Elektrizität durch jeden ihrer Querschnitte zur Erde ab, als durch die längeren. Mit letzteren ist also eine vollkommnere Isolation zu erzielen ¹⁾.

¹⁾ Vergl. über den Verlust an den Stützen auch Dellmann, Gesetzmässigkeiten und Theorie des Elektrizitätsverlustes, Kreuznach 1864, und Gaugain, Compt. rend. 60, 673, 1865.

- 57 Vornehmlich übt aber die auf der Oberfläche der Stützen condensirte hygroskopische Feuchtigkeit einen höchst störenden und sehr variablen Einfluss aus.

Glasfäden, die vor der Lampe ausgezogen sind, Haare, Seidenfäden, isoliren deshalb nur an sehr trockenen Tagen für schwache Ladungen. Stäbchen von gutem Siegelack und namentlich dunklem ¹⁾, nach Riess ²⁾ noch besser orangefarbenem, ganz reinem Schellack schon von etwa 5 cm Länge isoliren dagegen (z. B. nach Coulomb) eine elektrisirte Hollundermarkkugel sehr gut, ebenso 12 bis 15 cm lange Seidenfäden, die man mit einer etwa $\frac{1}{2}$ mm dicken Schicht von geschmolzenem Schellack überzogen hat. Durch Bestreichen der Körper mit einer Lösung von Schellack in Weingeist (der man etwas Terpentin zusetzen kann, um die Sprödigkeit zu vermindern) oder mit Bernsteinfirniss wird erst nach sorgfältigem Trocknen eine isolirende Schicht erzeugt. Indess auch Lackschichten, die sonst selbst in feuchter Luft gut isoliren, werden bei längerem Verweilen darin hygroskopisch und leiten dann sehr schnell die Elektrizität geladener Körper, z. B. von Elektroskopen, ab. In trockener Luft erlangen sie ihre Isolationsfähigkeit nur ganz vorübergehend wieder. Erst wenn die veränderte Oberfläche abgewaschen oder abgerieben wird, isolirt sie wieder besser. Am besten kann man an der Luft veränderte Schellackstäbchen durch schwaches Nützen mit starkem Alkohol (specif. Gewicht 0,81), Abreiben mit einem Tuche, Durchziehen durch eine Flamme und Trocknen in einer Glasglocke wieder vollständig brauchbar machen.

- 58 Die Zerstreuung der Elektrizität in die Luft ist ebenfalls sehr schwankend. Da ganz reine trockene Luft ein Nichtleiter ist, so findet die Ueberführung der Elektrizitäten von den geladenen Körpern zu den sie umgebenden Körpern wesentlich durch die in der Luft verbreiteten condensirten Wasser- und Staubtheilchen statt, welche letztere wieder mehr oder weniger Feuchtigkeit auf sich verdichten können. Je nach dem Staub- und Feuchtigkeitsgehalte, je nach der Schnelligkeit der Strömung der Luft, je nachdem die Hülle der Drehwage, an welche sie ihre den Leitern entnommene Elektrizität abgibt, ein Leiter ist und dieselbe zur Erde ableitet, oder ein Isolator ist und sie auf ihrer Oberfläche bewahrt, sind die Elektrizitätsverluste sehr verschieden. So fand z. B. Coulomb ³⁾ mit derselben Drehwage zu verschiedenen Zeiten Zerstreuungscoëfficienten, die zwischen $\frac{1}{32}$ und $\frac{1}{108}$ schwankten. Namentlich bei Annäherung des Dampfes in der Luft an seinen Sättigungspunkt nimmt der Zerstreuungscoëfficient zu, ist also auch in dieser Beziehung indirect von der Temperatur abhängig. Sorgfältiges Trocknen der Luft in der Drehwage durch concentrirte Schwefelsäure oder Phosphorsäure-

¹⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. de Paris 1787, p. 429. — ²⁾ Riess, Pogg. Ann. 71, 372, 1837; Reibel. 1, 140. — ³⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. 1785, p. 606.

anhydrid, welche man in kleinen Schalen in dieselbe hineinstellt, ist also sehr wesentlich.

Die erwähnten Fehlerquellen lassen sich nur sehr schwer durch viele vorläufige Versuche über den Zerstreuungscoefficienten unter den speciellen Bedingungen jeder einzelnen Beobachtungsreihe und Aufstellung von Correctionstabellen eliminiren ¹⁾.

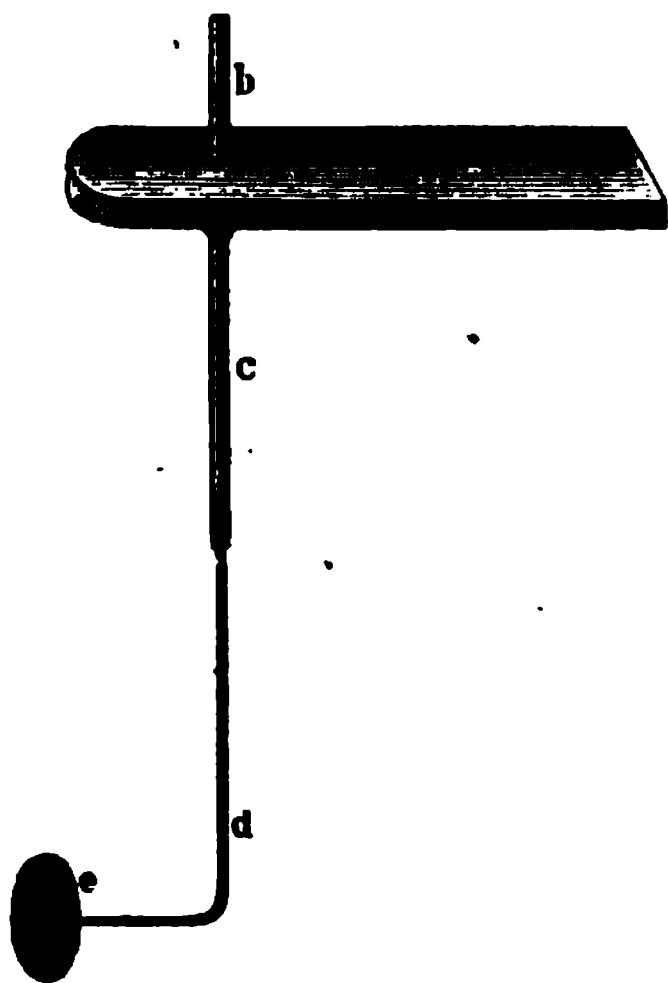
Sind die Körper, deren elektrische Ladung man bestimmen will, so gross, dass man sie nicht selbst in die Drehwage einführen kann, oder will man die Ladung der Körper an verschiedenen Stellen messen, so berührt man sie mit einem kleineren, an einem isolirenden Stabe befestigten leitenden Körper, den man statt der Standkugel in die Drehwage bringt, entweder vor die schon gleichnamig geladene bewegliche Kugel, oder gewöhnlicher, indem man

letztere nicht von vornherein ladet, sondern den Körper mit ihr in Contact bringt und die Abstossung misst.

Coulomb ²⁾ bediente sich hierzu eines sogenannten Probescheibchens, eines kreisrunden Blättchens von Rauschgold *e*, Fig. 23, von etwa 1 cm Durchmesser, welches an dem unteren, rechtwinklig umgebogenen Ende eines gut isolirenden Schellackstabes *d* befestigt ist. Der erweichte Schellack wird in der Länge von etwa 10 cm auf einer trockenen Glasplatte ausgerollt und seine Oberfläche an einer Kerzenflamme blank geschmolzen. Wird das untere Ende des Stäbchens einem elektrisirten Körper genähert und sodann an ein empfindliches Elektroskop gebracht, so

darf dasselbe keine merkliche Ladung zeigen. Der Schellackstab wird an einen conaxialen, mit Schellack gefirnissten Glasstab *bc* angeschmolzen und letzterer in verticaler Lage in einer Fassung in einem Holzbrett oder einer durchbohrten Glasplatte *A* durch eine seitliche Schraube oder Wachs-Colophoniumkitt befestigt, so dass beim Auflegen derselben auf die Drehwage zwischen festen Marken das Probescheibchen mit seiner Mitte gerade die bewegliche Kugel berührt ³⁾.

Fig. 23.



¹⁾ Vgl. auch das Capitel Durchgang der Elektrizität durch Gase. — ²⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. de Paris 1787, p. 425. — ³⁾ Riess fertigt seine Prüfungsscheiben, Fig. 22, in der Weise, dass er ein Stäbchen aus rothgelbem Schellack von 5,5 cm Länge am einen Ende erwärmt, auf eine reine Spiegelplatte stellt und darüber einen mit 1,5 kg belasteten, an seinem Boden mit einer durchlöcherten Messingplatte versehenen hohlen Holzcylinder setzt. Das untere Ende

60 Liegt das Scheibchen an einer Stelle der Oberfläche des elektrisirten Körpers ganz vollständig an, so geht auf seine Hinterfläche (abgesehen von der Ankittungsstelle am Schellackstabe) die Elektrizität der bedeckten Stelle des Körpers über. Wird das Scheibchen abgehoben, so trennt es sich nie mit allen Punkten gleichzeitig von dem Körper. Im Moment der Trennung berührt es ihn noch an einer Stelle. Ist der Körper ein Leiter, so bildet er mit ihm ein continuirliches, sehr unregelmässig geformtes System, worauf sich die Elektrizität ganz anders vertheilt als vorher. Eine Berechnung dieser Vertheilung ist nicht durchzuführen. Wird das Scheibchen entfernt, so bleibt in ihm die während des letzten Contactes enthaltene Elektrizität zurück. Da das Abheben des Scheibchens bei wiederholten Versuchen namentlich an verschiedenen stark gekrümmten Stellen des Leiters nie gleichartig geschehen kann, sind die so erhaltenen Resultate sehr unsicher, und man kann nicht ohne Weiteres annehmen, dass die Menge der auf das Probescheibchen übergegangenen Elektrizität der auf der berührten Stelle des Körpers vorhandenen proportional ist. Die entsprechende Annahme Coulomb's, dass die Elektrizitätsmenge auf dem Probescheibchen die doppelte von der der bedeckten Stelle wäre, da bei der Trennung sich seine beiden Flächen lüden, ist deshalb ebenso hinfällig. Auch die von Maxwell¹⁾ vorgeschlagene Anwendung einer Halbkugel an Stelle des Probescheibchens, bei der man während des Anliegens an den elektrisirten Körper die Elektrizitätsvertheilung berechnen kann²⁾, ist aus denselben Gründen nicht praktisch. Nur bei Berührung von elektrisirten Nichtleitern, bei denen der berührten Stelle von der Seite die Elektrizitäten nur sehr langsam zuströmen, kann man annehmen, dass die durch das Probescheibchen entfernte Elektrizität etwa der auf der Berührungsstelle gleich ist.

61 Besser würde man sich einer kleinen, an einem Schellackstabe befestigten Probekugel von Metall bedienen, die man an die zu untersuchenden Stellen des Leiters legt. Ist derselbe nach verschiedenen Richtungen nicht zu verschieden gekrümmt und im Verhältniss zur Oberfläche der Probekugel nicht stark gekrümmt, so kann man seine Oberfläche daselbst als eine Kugel mit dem mittleren Krümmungsradius b als Radius ansehen und nach den später zu erwähnenden Angaben die Theilung der Elektrizität zwischen der Probekugel und dem Körper berechnen. Ist μ_a die auf der Einheit der berührten Oberfläche angehäuften Elektrizität, a der Radius der Probekugel, so ist die Ladung derselben gleich $\frac{1}{6} \pi^2 \mu_a a^2 / b$

des Stäbchens plattet sich so zu einer ebenen Scheibe von etwa 1,2 cm Durchmesser ab. Diese Scheibe wird mit einem Stiel an einen unten aus Schellack, oben aus Glas bestehenden Stab (s. oben) mit ihrer Axe normal zu der des letzteren angeklebt, so dass die Fläche des Scheibchens vertical steht und dann diese letztere mit einer gleich grossen, scharf ausgeschlagenen Scheibe von echtem Goldpapier beklebt.

¹⁾ Maxwell, Electr. and Magn. 1, 278. — ²⁾ Beltrami, N. Cimento [3] 1, 215, 1877.

(vgl. §. 96). Beim Anlegen der Probekugel an stark gekrümmte Stellen gilt diese Gleichung nicht mehr, so z. B. wenn sie an scharfe Kanten oder Spitzen der elektrisirten Körper gebracht wird. Dann tritt daselbst an Stelle der ungemein starken Krümmung eine sehr viel kleinere, die Vertheilung der Elektricität ändert sich vollständig und die Messung kann kein brauchbares Resultat ergeben.

Will man die Dichtigkeit der Ladung an zwei Stellen *A* und *B* 62 eines Leiters oder auch verschiedener Leiter vergleichen, so berührt man 1) *A* mit dem Probescheibchen (bezw. der Probekugel), bestimmt seine Ladung in der Drehwage, leitet das Scheibchen ab, bringt es 2) an *B*, misst seine Ladung, entladet es und bringt es wieder 3) an *A*, dessen Ladung von Neuem gemessen wird. Die zeitlichen Abstände der drei Messungen werden gleich genommen. Dann ist der Werth, welcher der Ladung des Probekörpers an Stelle *A* zur Zeit der Messung 2) entspricht, nahezu das Mittel aus den Werthen ad 1) und 3) ¹⁾.

Hierbei wird vorausgesetzt, dass, wenn die Stellen *A* und *B* auf verschiedenen Leitern liegen, die Zerstreuungscoëfficienten, also auch die Ableitungen ihrer Elektricitäten durch die Stützen die gleichen sind, was nie ganz zutrifft. Deshalb würde man zweckmässiger zuerst die Zerstreuungscoëfficienten der Leiter sowie der Probescheibchen bestimmen, wobei auch die verschieden starke Ladung derselben zu berücksichtigen wäre, und so alle Beobachtungen auf dieselbe Zeit reduciren.

Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, namentlich bei Körpern, 63 die schnell ihre Elektricität verlieren, wendet Riess ²⁾ die Messung mit gepaarten Prüfungskörpern an. Er berührt die zu vergleichenden Stellen *A* und *B* zugleich mit zwei gleichen an Schellackstäben befestigten kleinen Messingkugeln von circa 2,5 mm Durchmesser, oder mit zwei ganz gleichen Probescheibchen nach der Art der §. 59 beschriebenen, welche nach einander in die Drehwage gebracht werden, während je das nicht in derselben befindliche in einer weiten Glasglocke aufbewahrt wird. Durch vorhergehende Versuche muss festgestellt sein, dass die Kugeln oder Scheiben in der Drehwage ganz gleiche Lagen annehmen, bezw. bei abwechselnder Berührung desselben Punktes eines elektrisirten Körpers bei Berechnung auf gleiche Zeiten in der Drehwage gleiche Abstossungswirkungen geben.

Die Zeit der Messungen wird notirt und die Ladung des zur zweiten Messung dienenden Probekörpers nach §. 55 auf die Zeit der ersten reducirt. Der Zerstreuungscoëfficient kann hier gleich durch Messung der Abnahme der Abstossungen mit der Zeit bei beiden Probekörpern bestimmt werden. Durch Vertauschung der Probekörper kann man ihre

¹⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. de Paris 1787, p. 426. — ²⁾ Riess, Pogg. Ann. 71, 366, 1847; Reibungselektricität 1, 134.

Ungleichheiten eliminiren. Auch muss man abwechselnd den einen derselben wiederholt verschieden lange Zeit nach dem anderen in die Drehwage bringen, um dadurch den Elektricitätsverlust während des Aufbewahrens bis zum Versuch zu eliminiren, da er nicht der gleiche zu sein braucht, wie in der Drehwage selbst.

Bei den kleinen Prüfungskörpern mit ihren geringen Ladungen treten die Einflüsse der Veränderungen der Ableitungen u. s. f. selbstverständlich viel stärker hervor als bei grösseren Körpern, so dass die Fehler viel bedeutender sind.

2. Gesetze der elektrostatischen Anziehung und Abstossung.

64 Mittelst der Drehwage lassen sich die Gesetze der Anziehung und Abstossung der elektrisirten Leiter in ihrer Abhängigkeit von dem Stoff, von der Art und Menge der Elektricitäten in ihnen und von ihrem Abstände bestimmen.

Zunächst hat Coulomb¹⁾ gezeigt, dass die Elektricitätsvertheilung auf den Körpern unabhängig von ihrem Stoff ist.

Er hat dazu bewiesen, dass bei Berührung eines elektrisirten Körpers mit einem ihm congruenten von beliebigem Stoff sich die Elektricität zwischen beiden zu gleichen Hälften theilt.

Die 2 cm im Durchmesser haltende kupferne Standkugel der Drehwage wurde mit der beweglichen Kugel am Wagebalken zusammen elektrisirt. Der Winkelabstand der Kugeln betrug $\beta = 28^\circ$ bei einer Rückdrehung des Torsionskreises um $\alpha = 120^\circ$, also einer Gesamttorsion von $\alpha + \beta = 148^\circ$. Wurde die kupferne Kugel mit einer gleich grossen Kugel von Hollundermark berührt, so musste, um die Kugeln der Drehwage auf dem gleichen Winkelabstände von $\beta = 28^\circ$ zu erhalten, der Torsionskreis auf $\alpha_1 = 44^\circ$ zurückgedreht werden, wobei die Gesamttorsion $\alpha + \beta_1 = 72^\circ$ betrug. Die Abstossungen der beweglichen Kugel durch die Standkugel bzw. die Ladungen der letzteren verhielten sich also wie $148 : 72 = 2,05 : 1$.

Wurde ebenso die Standkugel der Wage durch eine verticale Eisenplatte von circa 23 mm Durchmesser ersetzt, so betrug $\beta = 30^\circ$, $\alpha = 110^\circ$, $\alpha + \beta = 140^\circ$. Wurde die Platte mit einer genau gleich grossen Papierscheibe berührt, deren Ladung wegen ihrer schlechten Leitungsfähigkeit eine längere Zeit erforderte, und dieselbe entfernt, so war für das gleiche β jetzt $\alpha_1 = 40^\circ$, $\alpha + \beta_1 = 70^\circ$. Hier nach verhielten sich also die Ladungen der Eisenscheibe wie $140 : 70 = 2 : 1$.

¹⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. de Paris 1786, p. 69 u. f.

In beiden Versuchen hat sich also die Elektricität gleichmässig zwischen den gleich grossen Kugeln von Kupfer und Holluündermark und den gleich grossen Scheiben von Eisen und Papier getheilt.

Ferner lässt sich die Abhängigkeit der Abstossung gleichnamig elektrisirter Kugeln von der Entfernung ihrer Mittelpunkte bestimmen. Man bringt hierzu zuerst die feste und bewegliche Kugel der Drehwage durch Drehung des Kopfes gerade zur Berührung, berührt dann beide zusammen, z. B. mit einer an einen Siegellackstab angeschmolzenen elektrisirten Nadel mit grossem, rundem Kopf, entfernt dieselbe und beobachtet die Drehung β des Balkens an der am Glascylinder befestigten Theilung, während man durch Drehungen α des Torsionskreises die Kugeln in verschiedene Entfernungen von einander bringt.

Die folgende Tabelle enthält einige derartige Bestimmungen von Coulomb ¹⁾ und Riess ²⁾:

Coulomb			Riess		
α	β	β (ber.)	α	β	β (ber.)
0°	36°	—	0°	42°	—
126°	18°	18° 6'	70°	28°	27° 44'
567°	8° 30'	9° 4'	100°	23°	23° 42'

Nimmt man an, dass die Abstossung F der Kugeln umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung r ihrer Mittelpunkte sei, also $F = C/r^2$, wo C die Abstossung in der Entfernung Eins ist, so ist nach §. 52:

$$4 a M (\beta + \alpha) \sin \frac{1}{2} \beta \tan \frac{1}{2} \beta = C e e_1,$$

wo M das Torsionsmoment ist.

Berechnet man hiernach aus der ersten Beobachtung die Constante $C/4 a M$ und mit dieser die Ablenkungen bei den folgenden Beobachtungen für verschiedene α , so ergeben sich die unter (ber.) verzeichneten Werthe β , welche mit den beobachteten sehr gut übereinstimmen. Wegen der in §. 56 erwähnten Fehlerquellen, sowie des während der Versuche stattfindenden Verlustes an Elektricität können dieselben auf sehr grosse Genauigkeit nicht Anspruch machen, wenn man nicht von Minute zu Minute den durch den Elektricitätsverlust stattfindenden Rückgang der beweglichen Kugel gegen die feste bei jeder Einstellung beobachtet und danach zurückrechnet, welche Einstellung sie zu Anfang der Versuche in jedem Falle gehabt hätte. Da ausserdem die Elektricitäten sich auch auf den Kugeln selbst in Folge ihrer Wechselwirkung in verschiedener

¹⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. de Paris 1785, p. 572. — ²⁾ Riess, Reibungselektricität 1, 93.

Weise vertheilen und bei grösserer Annäherung mehr auf die von einander abgewendeten Seiten derselben treten, so kann man das Centrum der Abstossungskräfte nicht genau in den Mittelpunkt der Kugeln verlegen; die Abstossung wird bei grösserer Annäherung kleiner, als dieser Annahme entspricht. Endlich liegt eine Fehlerquelle in der Vertheilung der Elektricitäten auf der Glaswand, der Hülle der Drehwage, welche auf die Kugel zurückwirken ¹⁾).

66 Werden die Kugeln ungleichnamig elektrisirt und versucht man in ganz analoger Weise ihre Anziehung zu messen, so nähern sie sich leicht bei einer bestimmten Einstellung bis zur Berührung, da die rücktreibende Torsionskraft mit der ersten Potenz des Torsionswinkels, die Anziehung der Kugeln aber, indem sich mit grösserer Annäherung die Elektricitäten auf den einander zugewandten Seiten der Kugeln anhäufen, schneller zunimmt, als dem umgekehrten Quadrat der Entfernung entspricht, wie es auch Coulomb durch einige nicht publicirte Versuche gefunden hat. Am besten würde man die Versuche anstellen, indem man die bewegliche Kugel durch einen seitlich vor den Balken gestellten isolirenden Schellackstab in verschiedenen Lagen des Balkens an der Annäherung an die feste Kugel hinderte, die Kugeln durch Verbindung mit den Polen einer galvanischen Säule stets mit den gleichen entgegengesetzten Elektricitätsmengen lüde und den Torsionskreis zurückdrehte, bis sich der Balken mit seiner Kugel von dem seitlichen Schellackstabe und der festen Kugel fortbewegte. Die Drehungen des Torsionskreises messen dann die jedesmaligen Anziehungen.

67 Wegen der Unsicherheit dieser Versuche hat Coulomb ²⁾ in verschiedenen Horizontalentfernungen vor einer auf vier Glasfüssen ruhenden Metallkugel von 0,32 m Durchmesser an einem Coconfaden ein 34 cm langes, horizontales Stäbchen von Schellack aufgehängt, welches sein eines Ende der Kugel zukehrte und daselbst ein kleines, kreisförmiges, verticales Goldblättchen von 15,8 mm Durchmesser trug. Die Kugel wurde z. B. positiv elektrisirt und das Goldblättchen mit einem Leiter berührt, der darauf entfernt wurde. Es lud sich durch Influenz negativ. Sodann wurde das Schellackstäbchen in Schwingungen versetzt. Die Schwingungsdauern z von je 15 Schwingungen waren bei verschiedenen Abständen A des Scheibchens von der Mitte der Kugel bei zwei Versuchen:

A	24,3	48,6	65 cm
z	20	41	60 Sec.

¹⁾ Weniger genaue Versuche über die Abstossung einer Kugel, welche an einem jedesmal durch Gegengewichte horizontal gestellten Wagebalken befestigt war, durch eine in verschiedenen Entfernungen darüber angebrachte gleichnamig elektrisirte Kugel von Egen, Pogg. Ann. 5, 294, 1825.

²⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. de Paris 1785, p. 583.

Wären die das Scheibchen s treibenden Kräfte umgekehrt proportional den Quadraten der Entfernungen A gewesen, so hätten sich die Werthe s wie 20 : 40 : 54 verhalten müssen; die Abweichung erklärt sich durch die Abgabe der Elektrizität an die Umgebung.

Ladet man die bewegliche Kugel der Drehwage mit einer bestimmten 68 Elektrizitätsmenge, die feste mit einer anderen, gleichnamigen oder ungleichnamigen, bestimmt die Abstossung oder Anziehung, berührt die eine oder andere Kugel mit einer gleich grossen isolirten Kugel, entfernt letztere, leitet sie zur Erde ab und wiederholt eventuell dieses Verfahren, so wird dadurch die Elektrizitätsmenge in den Kugeln auf die Hälfte, ein Viertel u. s. f. reducirt. Bestimmt man wieder die Wechselwirkung der Kugeln, so zeigt sich, dass ihre Anziehung und Abstossung dem Product der in beiden Kugeln angehäuften Elektrizitätsmengen proportional ist. Auch wenn man die §. 67 erwähnten Versuche Coulomb's wiederholt, nachdem man die grosse Kugel mit einer gleichen unelektrischen Kugel berührt hat, kann man durch Zählung der Schwingungen des Schellackstäbchens mit dem Goldblättchen dasselbe Gesetz constatiren.

Durch die unvermeidlichen Elektrizitätsverluste, sowie in Folge der schon erwähnten Fehler der Drehwage sind die Resultate dieser Versuche nicht sehr genau.

Nehmen wir an, dass die Elektrizitätsmengen in den Mittelpunkten 69 der Kugeln der Drehwage angehäuft seien, werden ihre Mengen durch $\pm e$ und $\pm e'$ bezeichnet, je nachdem sie positiv oder negativ sind; ist der Abstand der Mittelpunkte r , so ist die Wechselwirkung der Elektrizitäten auf einander:

$$A = C \cdot \frac{\pm e \cdot \pm e'}{r^2},$$

wo C eine Constante ist und ein positives Vorzeichen eine Kraft bezeichnet, welche den Abstand der elektrisirten Körper zu vergrössern strebt, also eine Abstossung.

Die Elektrizitäten ziehen sich also an oder stossen sich ab proportional dem Product ihrer Mengen und umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer Entfernung.

Wir haben hier die durch die elektrischen Ladungen erzeugten Wirkungen der elektrisirten Körper auf einander auf die in ihnen enthaltenen Elektrizitätsmengen selbst übertragen. Ohne über die Natur der Elektrizität selbst irgend ein Urtheil zu haben, können wir aus den Anziehungen und Abstossungen der mit ihnen geladenen Körper schliessen, dass ihre Wechselwirkungen ganz analog denen der einander nach dem allgemeinen Gravitationsgesetz anziehenden materiellen Massen stattfinden.

Die sorgfältigsten Versuche haben freilich ergeben, dass die Körper 70 weder bei der positiven, noch bei der negativen Elektrisirung schwerer

oder leichter werden, dass also etwa ein Uebergang gravitirender Massen von einem zum anderen Körper bei dem Contact und der Reibung heterogener Körper nicht zu beobachten ist.

Dennoch sprechen wir nach den obigen Erfahrungen, der Analogie der Wirkungen folgend, von elektrischen Massen. Die zwei gleichen elektrischen Massen e seien mit Körpern von der Masse Eins (Masse eines Cubikcentimeters Wasser von der grössten Dichtigkeit, also eines Grammes) verbunden. Die Kraft, mit welcher die Körper durch die Wechselwirkung der Elektricitäten angetrieben werden, ist $A_e = Ce^2/r^2$.

Bezeichnen wir dann als Einheiten der Elektricitätsmassen e in mechanischem Maasse diejenigen elektrischen Massen, welche, in der Entfernung $r = 1\text{ cm}$ auf einander wirkend, den mit ihnen verbundenen materiellen Masseneinheiten die Beschleunigung 1 cm ertheilen¹⁾, so ist in obiger Formel die Constante $C = 1$, und die Wechselwirkung der Elektricitäten ist:

$$A = \frac{\pm e \cdot \pm e'}{r^2}.$$

Die Unsicherheit, welche dieses Gesetz nach den oben erwähnten Versuchen noch etwa haben könnte, wird durch die viel sicherere Prüfung seiner Consequenzen völlig gehoben.

Bei der Ableitung dieses Gesetzes nehmen wir an, dass die elektrischen Massen durch reine Fernwirkung auf einander wirken, wie etwa in der Luft. Diese Voraussetzung behalten wir in Folgendem bis auf Weiteres bei.

Als praktische Einheit der Elektricitätsmengen hat man neuerdings das „Coulomb“, gleich $3 \cdot 10^9$ mechanischer Einheiten, eingeführt.

- 71 Die Dimension einer Kraft P ist, wenn L die Dimension der Länge, M die der Masse, T die der Zeit bezeichnet

$$(\text{Dim. } P) = (\text{Dim. } ee_1/r^2) = LMT^{-2},$$

also ist, da r eine Länge ist, die Dimension der Masse oder Quantität der Elektricität:

$$(\text{Dim. } e) = L^{1/2} M^{1/2} T^{-1}.$$

Die Längeneinheit ist hierbei das Centimeter, die Einheit der Masse die eines Cubikcentimeters Wasser von 4°C . (eines Gramms), die der Zeit eine Secunde.

Die Dimensionen sind im Centimeter-Gramm-Secundensystem, im „C.-G.-S.-System“ gemessen.

¹⁾ Vergl. R. Kohlrausch u. W. Weber, Elektrodynam. Maassbest. Abh. d. k. Sächs. Ges. 3, 228, 1857.

3. Vertheilung der Elektricität auf der Oberfläche der Körper.

Denken wir uns dieselbe Elektricitätsmenge in verschieden grossen, 72 einander ähnlichen Räumen, deren Dimensionen gegen den Abstand von einem mit Elektricität beladenen materiellen Punkte klein sind, gleichmässig vertheilt, so ist ihre Wirkung auf denselben die gleiche, gerade wie z. B. eine Gasmasse bei einer Verdichtung auf ein kleineres Volumen nach aussen hin gleiche Gravitationsanziehungen ausübt.

Wir können nach dieser Analogie den schon früher vorläufig erwähnten Begriff der Dichtigkeit der Elektricität festhalten, sowohl im Raume, wie auch auf der Oberfläche eines Körpers, ähnlich wie auf letzterer ein condensirtes Gas in verschiedener Dichtigkeit angehäuft sein kann. Als Dichtigkeit der Elektricität in einem Punkte im Inneren eines Körpers (ρ) oder an der Oberfläche eines solchen (σ) definiren wir den Grenzwertb des Verhältnisses zwischen der Elektricitätsmenge in einer um den Punkt als Mittelpunkt beschriebenen Kugel zu ihrem Volumen, bezw., wenn der Punkt auf der Oberfläche liegt, zu dem von ihr auf der Oberfläche des Körpers abgeschnittenen Flächenelement, wenn der Radius der Kugel immer kleiner wird. Um die Dimensionen der Dichtigkeit stets gleich zu machen, stellen wir uns vor, dass die Elektricität auch auf der Oberfläche einen Raum von sehr kleiner constanter Dicke erfüllt.

Nimmt man im Inneren eines guten Leiters drei auf einander senk- 73 rechte Coordinatenachsen, die der x , y und z an, so ist das Volumenelement des Körpers $dx dy dz$. Ist das Flächenelement seiner Oberfläche $d\omega$, dann ist die in seinem Inneren oder auf seiner Oberfläche angehäuften Elektricitätsmenge:

$$e = \iiint \rho dx dy dz \qquad \varepsilon = \iint \sigma d\omega,$$

wo die ersten Integrationen über den ganzen Rauminhalt, die zweiten über die ganze Oberfläche des Körpers auszudehnen sind.

Betrachten wir zunächst gute Leiter und nehmen zu dem allgemeinen Gesetz der Wechselwirkung der elektrischen Massen die Erfahrung hinzu, dass die Elektricitäten sich in den guten Leitern völlig frei bewegen, sie aber nicht verlassen, wenn sie von vollkommenen Isolatoren, z. B. von absolut trockenen, staubfreien Gasen umgeben sind, so können wir zur Berechnung der Vertheilung der Elektricitäten in den Körpern und der Wirkung geladener, gut leitender Körper auf einander die Sätze des Potentials anwenden ¹⁾.

¹⁾ Für Schulzwecke haben Schumann (Vorschule der Elektrostatik und des Potential. Bamberg, Hammer 1889; Beibl. 13, 756) und Poske (Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. 3, 161, 1890; Beibl. 14, 636) einen Gang zur experimentellen Einführung in die Lehre vom elektrischen Potential gegeben.

- 74 Ist ein System von Körpern, bzw. ein einzelner Körper irgendwie elektrisirt, und bezeichnet man die an zwei Punkten derselben angehäuftten Elektricitätsmengen mit e und e_1 , den Abstand derselben mit r , so ist das Potential dieser elektrischen Massen auf einander:

$$V = \frac{ee_1}{r},$$

und das Gesamtpotential aller elektrischen Massen e auf alle Massen e_1 (das Selbstpotential des elektrisirten Körpers):

$$W = \frac{1}{2} \sum \frac{ee_1}{r},$$

wo die Summation über alle Massen e und e_1 ausgedehnt wird und die Summe halb zu nehmen ist, da jede Combination zweier Massen ee_1 doppelt vorkommt. Sind $e = e_1 = 1$, so ist W die elektrostatisch-mechanische Einheit des Potentials. Als praktische Einheit derselben wird ein Volt, gleich 300 elektrostatischen Einheiten, angenommen.

Der Werth W entspricht der Arbeit, welche geleistet wird, wenn die einzelnen Electricitätsmassen e und e_1 , während die übrige Elektricitätsvertheilung unverändert bleibt, aus unendlicher Entfernung an ihre Stelle gebracht werden. Sie kann positiv oder negativ sein, verbraucht oder angesammelt werden, je nachdem die auf jedes genäherte Theilchen e und e_1 von den übrigen Elektricitäten ausgeübten Kräfte abstossende oder anziehende sind.

Die Dimension des elektrostatischen Potentials ist

$$\text{Dim}(V) = \text{Dim}(ee_1/r) = (L^{1/2} M^{1/2} T^{-1})^2 L^{-1} = L^2 M T^{-2},$$

wobei auch e oder e_1 gleich der elektrischen Masseneinheit sein können.

Als Potentialfunction kann man den Ausdruck e/r bezeichnen, welcher zwar numerisch, aber nicht begrifflich dem Potential $(e \cdot e_1 = 1)/r$ gleich ist. Seine Dimension ist $\Delta(e/r) = L^{1/2} M^{1/2} T^{-1}$.

- 75 Ist in irgend einem System elektrisirter Körper die Potentialfunction¹⁾ sämmtlicher elektrischer Massen in bzw. auf denselben auf irgend einen Punkt P im Innern des einen oder anderen Körpers, dessen Coordinaten in Bezug auf drei im Raume gezogene Coordinatenachsen xyz sind, gleich V , so sind die auf diesen Punkt wirkenden Anziehungs- bzw. Abstossungskräfte:

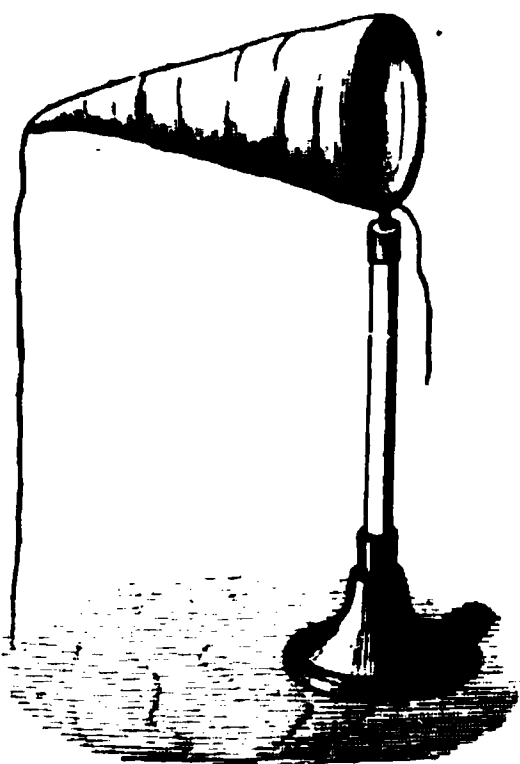
$$X = -e \frac{\partial V}{\partial x} \quad Y = -e \frac{\partial V}{\partial y} \quad Z = -e \frac{\partial V}{\partial z}.$$

- 76 Hat sich in einem Körper eine endgültige stabile Vertheilung der als absolut leicht verschiebbar angenommenen Elektricitäten hergestellt,

¹⁾ Wo es nicht besonders bemerkt ist, ist im Folgenden mit „Potential“ nach dem einmal üblichen Sprachgebrauch häufig die Potentialfunction bezeichnet.

Metallteller stellt¹⁾. — Ladet man analog einen kugelförmigen, auf einem Glasfuss stehenden Metallconductor, der von zwei an Glasstielen befestigten Halbkugeln von Blech bedeckt ist, und nimmt letztere ab, so erweist sich der Conductor beim Heranbringen eines Elektroskops als vollkommen unelektrisch²⁾. — Ladet man eine auf einem Glasfuss stehende hohle Kugel von Messingblech von etwa 15 cm Durchmesser, welche an einer Stelle von einem etwa 2 bis 3 cm grossen Loch durchbrochen ist, und berührt einen Punkt in ihrem Inneren mit einem Probescheibchen, zieht dasselbe aus der Kugel hervor, ohne die Ränder der Oeffnung zu berühren, und prüft es an einem Elektroskop oder einer an einem Seiden-

Fig. 24.



faden horizontal aufgehängten elektrisirten Nadel, so ist es unelektrisch³⁾. — Man kann dies auch durch folgenden Vorlesungsversuch zeigen⁴⁾: Eine oben und unten in eine Röhre endende weite Glaskugel wird vertical in ein Becherglas gekittet. In der Kugel hängt ein Goldblättchenpaar. Giesst man aussen Wasser in das Glas und verbindet das Wasser durch einen Metallbügel mit den Blättchen, so divergiren sie nicht bei Elektrisirung des Wassers.

Bestimmt man die Ladung eines Conductors durch ein Elektrometer und berührt ihn einmal mit einer isolirten leeren, dann mit einer gleichen, mit Quecksilber ausgegossenen Blechschale, so werden ihm dem entsprechend in beiden Fällen gleiche Elektrizitätsmengen entzogen⁵⁾.

Man kann auch nach Faraday einen kegelförmigen Sack, Fig. 24, aus Baumwollengaze an einem Metallringe befestigen, der auf einem Glasstabe steht, und ihn elektrisiren. Kehrt man durch zwei an seiner Spitze befestigte Seidenfäden abwechselnd die eine oder andere Seite

¹⁾ Holtz, Pogg. Ann. 157, 322, 1876; Achard, Mém. de l'Acad. de Berlin, 1780, p. 47. Dass unter einer Drahtnetzglocke liegende Theilchen die Wirkung der Elektricität nicht erfahren, zeigte schon Waitz, Abh. v. d. Elektricität und deren Ursachen. Berlin 1745, S. 35. — ²⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. de Paris 1788, p. 620. Bereits Cavendish hat diesen Versuch im Jahre 1772 angestellt und daraus das Gesetz des umgekehrten Quadrats der Entfernung für die Wechselwirkung der Elektricitäten abgeleitet. Auch mit einem zwischen zwei an einander gelegte Holzkasten eingeschlossenen Holzbrett wurde von ihm der Versuch mit demselben Resultat ausgeführt, zum Beweis der Unabhängigkeit der Erscheinung von der Form der Körper (Elektr. Res. of H. Cavendish, Cambridge 1869, S. 104 u. f.). — Ein anderer zweckmässiger Apparat von Bauer, Wied. Ann. 26, 640, 1885. Auch Heyden, Zeitschr. f. d. phys. Unterr. 2, 78, 1889. — ³⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. 1786, p. 74. — ⁴⁾ Mach, Carl's Rep. 6, 40, 1870. — ⁵⁾ Gray, Phil. Trans. 1731/32, p. 35; dann Le Roy et d'Arcy, Mém. de l'Acad. de Paris 1749, p. 71, éd. in 12^o, 111.

nach aussen, so erweist sich beim Anlegen eines Probescheibchens und Prüfung desselben an einem Elektroskop in allen Fällen die Innenseite unelektrisch, die Aussenseite elektrisch.

Da sich die Elektrizität somit nur an der Oberfläche der geladenen 79 Körper ansammelt, so muss bei Verkleinerung derselben ihre Oberflächendichtigkeit und ebenso ihre Anziehungs- und Abstossungswirkung wachsen. Zum Nachweise dieses Verhaltens lud schon Franklin¹⁾ eine isolirte silberne Theekanne, an der zwei elektrische Pendel neben einander hingen, und brachte eine 2,7 m lange Metallkette hinein. Wurde

Fig. 25.

dieselbe an einer seidenen Schnur aus der Kanne gezogen, so verminderte sich die Divergenz der Pendel und nahm beim Einsenken der Kette wieder zu. — Auch das elektrische Rouleau²⁾, Fig. 25, zeigt dasselbe. Der mit Metallknöpfen versehene Metallcylinder *mn* hängt an zwei Seidenschnüren. Um ihn ist ein etwa 0,3 m langer Streifen von echtem Goldpapier gewickelt, der am unteren Ende an das Glasstäbchen *ab* geklebt ist und ein Korkkugelchenpaar trägt. Wird der Streifen mit dem Cylinder *mn* elektrisirt und durch Ziehen an den seidenen Schnüren *ca* und *cb* von dem Cylinder abgerollt, so fallen die Korkkugeln zusammen. Beim Loslassen der Schnüre rollt sich das Goldblatt von selbst wieder auf

den Cylinder auf und die Korkkugeln divergiren von Neuem. — Das analoge Resultat kann man erhalten, wenn man einen mit Goldstaub oder Graphit bestrichenen und somit auf seiner Oberfläche leitenden Kautschukballon mit einem Glashahn versieht und an ihn ein Korkkugelchenpaar anhängt. Wird der Ballon elektrisirt und abwechselnd schwächer oder stärker aufgeblasen, so divergiren die Korkkugelchen mehr oder weniger.

¹⁾ Franklin, l. c. — ²⁾ Biot, *Traité de phys.* 2, 279, 1816. Die angegebene Einrichtung rührt von Magnus her.

trischen Dichtigkeit σ beladenen Flächenelement dS errichtetes Loth, so ist für dieses Element allein $Q = \sigma$ und es sind die auf ihre nach dem Inneren des Körpers gekehrte Seite wirkenden Kräfte gleich Null, da im ganzen Inneren das Potential constant bleibt. Von den Kräften aus Gleichung 3) bleibt also nur die auf die Aussenseite von dS wirkende Kraft:

[illegible]

Die Kraft dV/dN erfährt also an der betreffenden Stelle, von innen nach aussen, einen Sprung von $-4\pi\sigma$.

Die auf dem im Punkt M liegenden Elemente dS angehäuften Elektrizität $Sd\sigma$ bilde daselbst eine sehr dünne Schicht von der Dicke e von einer von innen nach aussen sich ändernden Dichtigkeit ρ . Ist dann n ein Loth auf einer zwischen der inneren und äusseren Fläche dieser Schicht liegenden Niveaufläche, so ist die Dichtigkeit $\sigma = \int_0^e \rho \, dn$. Coincidiert die Z -Axe eines durch M gelegten Coordinatensystems mit dem Lothe n , liegen die beiden anderen Axen in der Tangentialebene zur Niveaufläche und ist V das Potential in M , so ist $d^2V/dx^2 = 0$, $d^2V/dy^2 = 0$ und $d^2V/dz^2 = -4\pi\rho$. Ist p die auf die Einheit der Oberfläche des Elementes dS ausgeübte Kraft, so ist dieselbe Kraft für das ganze Element:

$$p dS = - \int_0^e \rho dS \cdot dV/dn \cdot dn = \frac{dS}{4\pi} \int_0^e d^2V/dn^2 \cdot dV/dn \cdot dn$$

$$p dS = - \int_0^e \rho dS \cdot \frac{dV}{dn} \cdot dn = \frac{dS}{4\pi} \int_0^e \frac{d^2q}{dn^2} \cdot \frac{dV}{dn} \cdot dn = \frac{dS}{8\pi} \left(\frac{dV}{dn} \right)^2.$$

Für $n = 0$ ist $dV/dn = 0$, für $n = e$ ist $dV/dn = -4\pi\sigma$. Danach ist die nach aussen hin auf die Einheit der Oberfläche wirkende Kraft:

$$p = 2\pi\sigma^2 1).$$

Für einige Fälle ergibt sich die elektrische Vertheilung direct. 82

Auf allen Stellen der Oberfläche einer Vollkugel vom Radius a , die mit der Elektrizitätsmenge M geladen ist und keinen weiteren elektrischen Kräften ausgesetzt ist, ist die elektrische Dichtigkeit gleich $\sigma = M/4 a^2 \pi$. Das Potential im Mittelpunkte, also auch in allen übrigen Punkten des Inneren, ist $V = M/a = 4 a \pi \sigma$.

Für $V = 1$ ist die auf der Kugel aufgehäuften Elektricitätsmenge oder ihre Capacität gleich $M = a$.

1) Vergl. Mascart und Joubert, Traité d'Électricité et de Magnétisme 1. 35. Paris, Masson, 1882.

Das Potential auf einen äusseren Punkt, dessen relativ grosser Abstand vom Kugelmittelpunkte D ist, ist gleich M/D , wie wenn die ganze Ladung der Kugel in ihrem Mittelpunkte concentrirt wäre. Die Anziehung oder Abstossung auf denselben ist:

$$\frac{\partial V}{\partial D} = -\frac{M}{D^2},$$

was sich auch direct ohne Schwierigkeit beweisen lässt.

Der Druck, mit welchem die auf der Einheit der Oberfläche befindliche Elektricität nach aussen getrieben wird, ist nach §. 81:

$$K = 2\pi\sigma^2 = \frac{V^2}{8\pi a^2}.$$

83 Um eine Vorstellung von der Grösse dieser Kraft zu erhalten, wollen wir annehmen, eine Kugel vom Radius a sei mit dem einen Pol einer andererseits zur Erde abgeleiteten Batterie von 8000 Daniell'schen Elementen verbunden. Da nach Sir W. Thomson¹⁾ die Potentialdifferenz an den Polen eines solchen Elementes in den §. 70 erwähnten Maassen (C, G, S) gleich 0,00374 ist, so beträgt sie für 8000 Elemente etwa 30. Dieser Werth würde etwa dem Potential entsprechen, welches durch eine Elektrisirmaschine von mittlerer Güte in der Kugel erzielt werden kann. Demnach ist der Druck nach aussen für die Flächeneinheit (1 cm^2) in absolutem Maasse gleich $30^2/8\pi a^2$ und in Grammen gleich $30^2/8\pi a^2 g$, wo $g = 981\text{ cm}$ die Beschleunigung durch die Schwerkraft ist; also gleich $0,03651/a^2\text{ grm.}$ und für $a = 1\text{ cm}$ gleich $0,03651\text{ grm.}$ Dieser Druck entspricht einer Quecksilbersäule von 0,00268 cm Höhe. Bei Ladung einer Kugel von 0,0059 cm Durchmesser durch 8000 Daniell-Elemente entspricht der Druck dem einer Atmosphäre (76 cm Quecksilberdruck).

84 Auf einem Ellipsoid²⁾ leitet sich die elektrische Vertheilung daraus ab, dass eine durch zwei ähnliche concentrische und ähnlich gelegene Ellipsoide begrenzte Schale keine Anziehung auf einen inneren Punkt ausübt. Dem entsprechend ist die Dichtigkeit σ an jedem Punkt $P(xyz)$ des auf seine Hauptaxen bezogenen Ellipsoids proportional der Länge des Lothes, welches von dem Mittelpunkte auf die an den Punkt gelegte Tangentialebene gefällt ist. Wenn a, b, c die Längen der Halbaxen sind, so ist also

$$\sigma = \left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4} \right)^{-1/2}.$$

Ist M die ganze auf dem Ellipsoid angehäuften Elektricitätsmenge, so ist demnach die Dichtigkeit in Punkt P gleich:

$$\sigma = \frac{Mp}{4\pi \cdot abc}.$$

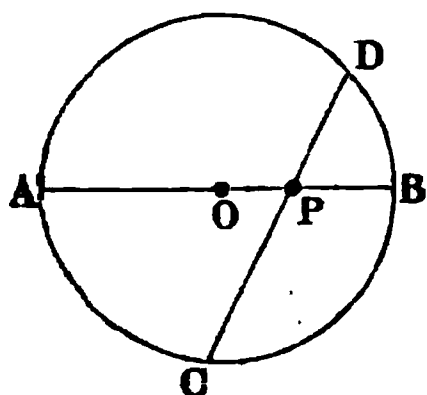
¹⁾ Sir W. Thomson. Reprint of Papers, p. 238 u. fig. — ²⁾ Vergl. auch Lipschitz, Crelle's J. 58, 1, 1860. C. Neumann, Pogg. Ann. 113, 506 1861.

Wird die Halbaxe c sehr klein, so wird das Ellipsoid zur Scheibe¹⁾ und 85

$$\sigma = \frac{M}{4\pi ab} \left(1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2}\right)^{-1/2},$$

und wenn $a = b$ ist, also bei einer kreisrunden Scheibe vom Radius a , wenn $x^2 + y^2 = r^2$ das Quadrat des Abstandes vom Mittelpunkte ist:

Fig. 26.



$$\sigma = \frac{M}{4\pi a \sqrt{a^2 - r^2}}.$$

Zieht man durch den Punkt P und den Mittelpunkt der Scheibe, Fig. 26, eine Linie $AOPB$ und eine beliebige Sehne CPD , so ist $AP = a + r$, $PB = a - r$, $CP \cdot PD = AP \cdot PB$, daher auch:

$$\sigma = \frac{M}{4\pi a \sqrt{CP \cdot PD}}.^2).$$

Nach Versuchen von Coulomb³⁾ mit Hülfe der Drehwage und des 86 Probescheibchens fand sich die Dichtigkeit der Elektrizität auf einer Kupferscheibe von 10 Zoll Durchmesser in dem Abstände r vom Mittelpunkte:

$r =$	0	1	2	3	4	4,5	5
gef. v. Coulomb	1	1,001	1,005	1,17	1,52	2,07	2,90
ber. v. Thomson	1	1,020	1,090	1,25	1,667	2,294	∞

Das Potential in der Platte ergibt sich:

$$V = M \frac{\pi}{2a} \text{ oder } M = \frac{2aV}{\pi}, \text{ daher } \sigma = \frac{V}{2\pi^2 \sqrt{CP \cdot PD}}.$$

Bei Ladung zu dem Potential Eins ist also die auf ihr aufgehäufte Elektrizitätsmenge oder ihre Capacität $C = 2a/\pi$. Sie ist also $1/2\pi = 1,571$ mal kleiner als die Capacität einer Kugel von gleichem Radius.

Aus Cavendish's Versuchen ergab sich dieses Verhältniss wie 1 : 1,57 (siehe weiter unten im Capitel Condensatoren).

Um die Formel $M = 2aV/\pi$ weiter zu prüfen, elektrisirte Douliot⁴⁾ eine Paraffinscheibe von 13 cm Durchmesser und 16 mm Dicke durch Bestreichen mit einem Pinsel auf ihrer Oberfläche möglichst gleichmässig. Darauf wurden isolirte Stanniolkreise von 0,05 cm Dicke und 3, 4,5 und 6 cm Durchmesser an einem aus einem lackirten Seidenfaden gebildeten Stiel an die Scheibe gebracht, vorübergehend abgeleitet, abgehoben und auf eine horizontale isolirte Metallplatte von 15 cm Durchmesser

¹⁾ Vergl. Clausius, Vertheilung auf einer elliptischen und kreisförmigen Platte, Pogg. Ann. 86, 160, 1879. — ²⁾ Thomson, Reprint of Papers, p. 178 u. f. (d. d. Jan. 1869). — ³⁾ Coulomb in Biot, Traité de Phys. 2, 277, 1816. — ⁴⁾ Douliot, Compt. rend. 82, 1262, 1876.

gelegt, die mit der Nadel eines Thomson-Branly'schen Elektrometers verbunden war, dessen Sektoren mit den Polen einer 50 paarigen Säule in Verbindung standen. Da die Dicke der Stanniolkreise gegen die der Platte verschwindet, geht ihre ganze Elektricität auf letztere über. Die so beobachteten Ablenkungen der Nadel des Elektrometers waren 45, 68, 92, d. h. sie verhielten sich wie 2 : 3,02 : 4,08, also fast genau wie die Durchmesser der Stanniolkreise, was der Theorie entspricht.

87 Für eine andere Reihe von Körpern, bei denen sich die Berechnung weniger einfach gestaltet, haben Coulomb und Riess die Vertheilung der elektrischen Dichtigkeiten σ mittelst des Probescheibchens experimentell bestimmt. Wir führen beispielsweise nur die folgenden an:

1) Rechteckige Stahlplatte, 11 Zoll lang, 1 Zoll breit, $\frac{1}{2}$ Linie dick. Prüfungsplatte 1 Zoll lang, 3 Linien breit, die Platte auf der ganzen Breite berührend¹⁾.

Mitte	1 Zoll vom Ende	Ende (Fläche)	Endkante
4	1,20	2,02	4,01

2) Metallcylinder²⁾ von 2 Zoll Dicke und 30 Zoll Länge, an den Enden durch Halbkugeln begrenzt:

Mitte	2 Zoll vom Ende	1 Zoll vom Ende	Ende
1	1,25	1,80	2,30

3) Messingwürfel³⁾, 37 Linien Kante, mit gepaarten Prüfungskugeln untersucht:

I. Fläche:

Normale auf Mitte der Kante				Diagonale			
Mitte	13	15	18,5''' v. d. Mitte d. Fläche	13	15	18,5''' v. d. Mitte	
1	1,24	1,33	2,03	1,25	1,26	1,45	

II. Mitte der Kante auf der Schärfe 2,42.

III. Spitze der Ecke 4,22⁴⁾.

88 Die vorstehenden Data am Ellipsoid u. s. f. ergeben, dass an stärker gekrümmten Stellen der Körper die Dichtigkeit der Elektricität grösser ist, als an schwächer gekrümmten. In der That, denken wir die Oberfläche des Körpers als Niveaufläche für das Potential V und construiren wir eine zweite, unendlich nahe Niveaufläche für das Potential $V + dV$, so ist im Allgemeinen der Abfall der Elektricitäten $dV/dN = -4\pi\sigma$

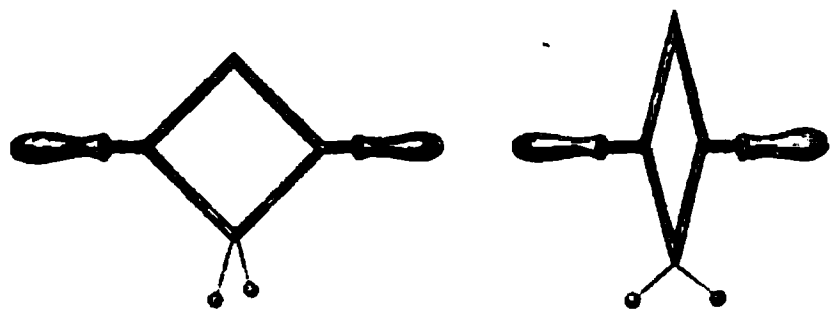
¹⁾ Coulomb in Biot, *Traité de phys.* 2, 273, 1816. Wir behalten hier absichtlich die alten Maasse bei (1 Zoll = 2,71 cm, 1 Linie = 0,226 cm). —

²⁾ Coulomb, *Mém. de l'Acad. de Paris* 1788, p. 629. — ³⁾ Riess, *Reibungselektr.* 1, 156. *Abh. d. Berl. Akad.* 1844, S. 9. — ⁴⁾ Aehnliche Versuche über die Vertheilung auf einem Würfel, einer vierseitigen Pyramide, einem Cylinder und einer sehr dünnen Kreisscheibe von L. Matthiessen. *Jever* 1861, 24 S. *Fortschritte d. Phys.* 1861, S. 423.

an den Stellen am grössten, wo die Niveauflächen am stärksten gekrümmt sind. Ist die Krümmung unendlich, wie an den Kanten und Ecken des Würfels oder an der Spitze eines Kegels, so muss daselbst die elektrische Dichtigkeit unendlich sein. Findet man sie durch Anlegen einer Probekugel nicht so, so beruht das darauf, dass dabei die unendlich grosse Krümmung durch die endliche der Probekugel ersetzt wird. Derartige Messungen können also keine sicheren Resultate geben [vergl. §. 61]¹⁾. Bei den gebräuchlichen Körpern sind die Spitzen und Ecken mehr oder weniger abgerundet, um so mehr, je stumpfer die sie bildenden Flächen zusammenlaufen. Deshalb findet man auch an stumpferen Kegelspitzen die Dichtigkeit kleiner als an schärferen.

Man kann die starke Anhäufung der Elektrizität an stärker gekrümmten Stellen der Körper nach Mach²⁾ durch einen sehr einfachen Versuch zeigen. Man stellt aus

Fig. 27.



mit Stanniol überzogener Pappe ein beiderseits offenes Prisma, Fig. 27, her und hängt an die eine horizontale Kante ein paar Hollundermarkkugeln. Elektrisiert man das Prisma und drückt es mittelst isolirender Griffe zu-

sammen, so divergiren an dem spitzeren Winkel die Kugeln stärker. Auch schon, wenn man die Kugeln an der Umbiegekante zweier mit einander wie ein Buchdeckel verbundener, mit Stanniol überzogener Pappen hängt, dieselben elektrisiert und durch isolirende Handhaben den Winkel zwischen ihnen spitzer macht, divergiren die Kugeln stärker.

Im Inneren eines Papprhombus aufgehängte Kugeln divergiren beim Elektrisiren nicht, wohl aber ausserhalb aufgehängte (vergl. §. 78).

Die elektrische Anordnung in einem Körper erleidet dadurch eine Abänderung, dass derselbe stets von anderen umgeben ist, in denen er bei seiner Elektrisirung durch Influenz die Elektrizitäten vertheilt, welche auf ihn selbst zurückwirken. 90

Wir können zunächst nachweisen, dass, wenn die Körper K , welche mit elektrischen Massen m geladen sind, in verschiedenen anderen Körpern K_1 die Elektrizitäten $\pm \mu$ vertheilen, nur eine einzige Art der Vertheilung möglich ist, bei der elektrisches Gleichgewicht besteht; wenn also eine solche irgendwie auf einem speciellen Wege gefunden ist, sie auch allgemein gültig bleibt. Denn denken wir zu den Massen m gleiche negative Massen $-m$ hinzu, die etwa andere Vertheilungen $\pm \mu_1$ in den

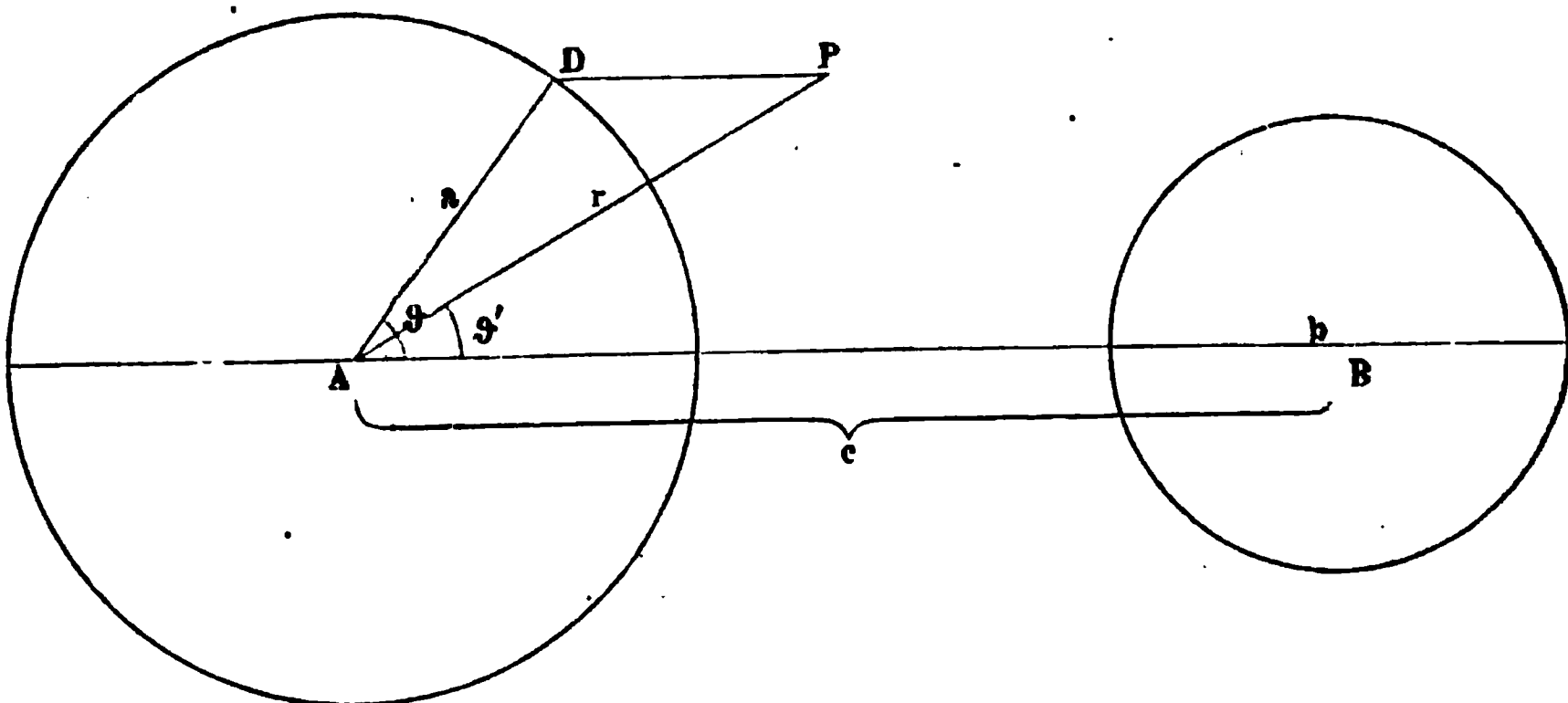
¹⁾ Versuche dieser Art s. Riess, Reibungselektr. I, 248 u. f. — ²⁾ Mach, Carl's Rep. 6, 8, 1870.

Körpern K_1 hervorriefen, so würden letztere an ihren einzelnen Stellen mit den Ladungen $\pm (\mu - \mu_1)$ versehen sein. Da aber die Körper K nunmehr unelektrisch sind, können sie in den Körpern K_1 keine abweichenden Vertheilungen hervorbringen, d. h. es muss $\mu = \mu_1$ sein.

- 91 Im Allgemeinen ist die elektrische Vertheilung auf den einander influenzirenden Körpern nur durch eine mehr oder weniger complicirte Rechnung zu finden.

Für zwei im Abstände c ihrer Mittelpunkte A und B gegenüberstehende Kugeln mit den Radien a und b , welche gleichnamig oder

Fig. 28.



ungleichnamig elektrisirt sind oder von denen nur die eine elektrisch ist, hat zuerst Poisson¹⁾ die Rechnung durchgeführt und seine Resultate mit den schon früher mittelst der Drehwage erhaltenen Beobachtungswerten von Coulomb verglichen²⁾. Die Anordnung der Elektricitäten ist dabei rings um die die Mittelpunkte verbindende Centrallinie symmetrisch.

¹⁾ Poisson, Mém. de l'Institut 12 [1], 1; [2] 163, 1811. — ²⁾ Der begrenzte Umfang dieses Werkes gestattet nur ganz im Allgemeinen den Gang der Rechnung anzugeben. Ueberdies ist der vorliegende Gegenstand bereits mehrfach ganz ausführlich in publicirten Vorlesungen und Specialwerken behandelt, vergl. u. A. G. Green, An Essay on the Application of mathematical Analysis to the theories of Electricity and Magnetism. Nottingham 1828; auch in Crelle's Journ. 44, 356, 1852. P. G. Lejeune Dirichlet, Vorlesungen über die im umgekehrten Verhältniss des Quadrates der Entfernung wirkenden Kräfte, herausgegeben von F. Grube, Leipzig, Teubner, 1876. B. Riemann, Schwere, Elektricität und Magnetismus, nach den Vorlesungen herausgegeben von K. Hattendorf, Hannover, C. Rümpler, 1876. Rob. Murphy, Elementary Principles of the theories of Electricity, Heat and Molecular Actions. Pt. I. Electricity. Cambridge 1833. Beer, Einleitung in die Elektrostatik u. s. f. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1875. Th. Kötteritzsch, Lehrbuch der Elektrostatik: Leipzig, Teubner, 1872. E. Betti, Teorica della forze newtoniane. Pisa 1879 und a. a. O. R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl., Bd. II. Die mechanische Behandlung der Elektricität. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1879.

Der zu einem mit der elektrischen Dichtigkeit σ beladenen Punkt D der Kugel A , Fig. 28, gezogene Radius AD mache mit AB den Winkel ϑ , die Verbindungslinie $AP = r$ eines beliebig gelegenen, mit der Elektricitätsmenge Eins geladenen Punktes P mit AB den Winkel ϑ^1 , eine durch AB und P gelegte Ebene mit der Ebene ADB den Winkel φ , dann ist das Potential aller auf Kugel A aufgehäuften Elektricitäten auf Punkt P gleich

$$V = a^2 \iint \sigma \frac{\sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{(a^2 - 2ar \cos \gamma + r^2)^{1/2}},$$

wo $\cos \gamma = \cos \vartheta \cos \vartheta^1 + \sin \vartheta \sin \vartheta^1 \cos \varphi$ ist.

Dividirt man den Zähler und Nenner, je nachdem $a \geq r$ ist, also Punkt P ausserhalb oder innerhalb der Kugel A liegt, mit a oder r , entwickelt den Nenner in die Reihe $\sum P_n \left(\frac{r}{a}\right)^n$ oder $\sum P_n \left(\frac{a}{r}\right)^n$, und ebenso σ in eine Reihe nach Kugelfunctionen, so bleibt bei der Integration nur das gleiche Indices enthaltende Glied, und das Potential wird für einen inneren (V_i) und äusseren Punkt (V_a):

$$V_i = 4\pi a \sum_{n=1} \frac{A_n P_n}{2n+1} \left(\frac{r}{a}\right)^n; \quad V_a = 4\pi \frac{a^2}{r} \sum_{n=1} \frac{A_n P_n}{2n+1} \left(\frac{a}{r}\right)^n$$

und die Dichtigkeit:

$$\sigma = \sum A_n P_n$$

wo A eine von γ unabhängige, aber mit dem Index veränderliche Grösse ist.

Für die Kugel B lässt sich eine analoge Betrachtung anstellen; an Stelle der Grössen A_n und P_n treten dabei B_n und Q_n .

Ist dann ein Punkt im Inneren von Kugel A gegeben, dessen Abstand von den Mittelpunkten A und B gleich r und r_1 ist, wo r und r_1 mit AB die Winkel ϑ und ϑ_1 machen, so muss, wo er daselbst auch liege, im Gleichgewichtszustande der Elektricität das Potential für ihn constant, z. B. gleich g , sein. Demnach ist:

$$\begin{aligned} g &= \frac{V}{4\pi} = a \sum \frac{A_n P_n}{2n+1} \left(\frac{r}{a}\right)^n + \frac{b^2}{r_1} \sum \frac{B_n Q_n}{2n+1} \left(\frac{b}{r_1}\right)^n \\ &= af \left(\frac{r}{a} \vartheta\right) + \frac{b^2}{r_1} F \left(\frac{b}{r_1} \vartheta_1\right), \end{aligned}$$

ebenso für einen Punkt in der Kugel B das Potential:

$$\begin{aligned} h &= \frac{a^2}{r} \sum \frac{A_n P_n}{2n+1} \left(\frac{a}{r}\right)^n + b \sum \frac{B_n Q_n}{2n+1} \left(\frac{r_1}{b}\right)^n \\ &= \frac{a^2}{r} f \left(\frac{a}{r} \vartheta\right) + b F \left(\frac{r_1}{b} \vartheta_1\right), \end{aligned}$$

wo die Functionszeichen an Stelle der Summenwerthe gesetzt sind.

Aus diesen Gleichungen sind die die Vertheilung der elektrischen Dichtigkeit bestimmenden Constanten A_n und B_n zu ermitteln. Hierzu legen wir Punkt P im Inneren von A in die Centrallinie im Abstände x vom Mittelpunkte, so dass $r = x$, $r_1 = c - x$, $\vartheta = \vartheta_1 = 0$ wird. Dann werden die Coëfficienten $P_n = 1$, und es ist:

$$h = af\left(\frac{x}{a}\right) + \frac{b^2}{c-x} F\left(\frac{b}{c-x}\right),$$

und analog:

$$g = \frac{a^2}{c-x_1} f\left(\frac{a}{c-x_1}\right) + b F\left(\frac{x_1}{b}\right),$$

wo x_1 die auf der Centrallinie gemessene Coordinate des Punktes in der Kugel B ist.

Um die Function F zu eliminiren, nimmt man z. B. in der zweiten Gleichung einen zu P in Bezug auf Kugel B conjugirten Punkt im Abstände x' von A , so dass $(c-x')x_1 = b^2$ ist. Dann kann $F(x_1/b)$ durch $F[b/(c-x')]$ ersetzt werden, wo x' ebenso wie x in $F[b/(c-x)]$ in der ersten Gleichung alle Werthe zwischen $+a$ und $-a$ annehmen kann. So erhält man bei Elimination von F aus beiden Gleichungen:

$$f\left(\frac{x}{a}\right) - \frac{ab}{c^2 - b^2 - cx} f\left(\frac{ac - ax}{c^2 - b^2 - cx}\right) = \frac{h}{a} - \frac{gb}{a(c-x)}.$$

Zur Bestimmung der Function f zerlegt Poisson dieselbe (zuerst für den Fall, dass die Kugeln einander berühren, dann allgemeiner) in drei Functionen $f = f_i + f_{ii} + f_{iii}$, für welche die linke Seite der Gleichung bezw. gleich 0, h/a und $gb/a(c-x)$ wird, und bestimmt dieselben einzeln. Danach wird $f_i = 0$ und

$$f(x) = f_{ii} + f_{iii} = \frac{h}{a} (\alpha_i - \alpha_{ii}) \sum \frac{b^n}{(a + \alpha_i - cx)\alpha_i^n - (a + \alpha_{ii} - cx)\alpha_{ii}^n} \\ - \frac{g}{a} (\alpha_i - \alpha_{ii}) \sum \frac{b^{n+1}}{[c - (a + \alpha_i)x]\alpha_i^{n+1} - [c - (a + \alpha_{ii})x]\alpha_{ii}^{n+1}},$$

wo α_i und α_{ii} die Wurzeln der Gleichung

$$\alpha^2 - \frac{c^2 - a^2 - b^2}{a} \alpha + b^2 = 0$$

sind. Die beiden Reihen \sum sind convergent.

Um die Werthe g und h der Potentiale in den Kugeln zu bestimmen, setzt man $x = 0$; dann ist $f(0)$ die mittlere Dichtigkeit A_0 der Elektrizität auf Kugel A , deren Gesamtladung $E_a = 4\pi a^2 A_0$ gegeben ist, und analog für die zweite Kugel.

Soll aus der hier ermittelten $f(x)$ die Function $f(x_1, \vartheta)$ berechnet werden, so muss jedes Glied mit einem ϑ enthaltenden Coëfficienten multiplicirt werden, der den Werthen P_n analog gebildet ist. Man erhält:

$$f(x, \vartheta) = \frac{h}{a} \sum \frac{(\alpha_1 - \alpha_{11}) b^n}{\sqrt{A_n^2 - 2 A_n (\alpha_1^n - \alpha_{11}^n) c \cos \vartheta \cdot x + (\alpha_1^n - \alpha_{11}^n) c^2 x^2}} \\ - \frac{g}{a} \sum \frac{(\alpha_1 - \alpha_{11}) b^n}{\sqrt{(\alpha_1^n + 1 - \alpha_{11}^n + 1)^2 c^2 - 2 (\alpha_1^n + 1 - \alpha_{11}^n + 1) A_n^1 c \cos \vartheta x + A_n'^2 x^2}},$$

wo $(\alpha_1 + a)\alpha_1^n - (\alpha_{11} + a)\alpha_{11}^n = A_n$; $(\alpha_{11} + a)\alpha_1^{n+1} - (\alpha_1 + a)\alpha_{11}^{n+1} = A_n'$ ist. Analog bildet man $F(x_1, \vartheta_1)$.

Die Dichtigkeit ergibt sich auf Kugel A aus der Gleichung:

$$\sigma = 2x \frac{df(x, \vartheta)}{dx} + f(x, \vartheta),$$

wo man nach der Differentiation $x = 1$ setzt, und analog auf Kugel B . Ist $a + b = c$, sind also die Kugeln im Contact, so sind die Potentialfunctionen $g = h$, zugleich werden die Glieder der Reihen gleich $0/0$, d. h. unbestimmt. Durch eine geeignete Discussion ergibt sich indess:

$$f(x) = \left(\sum \frac{b}{b + nc(1-x)} - \sum \frac{b}{c(n+1) - (cn+a)x} \right).$$

Zur Bestimmung der Elektricitätsvertheilung auf zwei Körpern, z. B. 92 zwei Kugeln A und B , kann man auch die von Murphy¹⁾ zuerst gebrauchte Methode der „successiven Influenzen“ verwenden. Die Kugel A sei gleichmässig mit einer Quantität, z. B. positiver Elektricität $+E_{a1}$ so geladen, dass das Potential in ihr gleich Eins ist, Kugel B sei abgeleitet. E_{a1} wirkt, als wäre sie im Mittelpunkte O von A aufgehäuft. Dann wirkt die in B vertheilte Elektricität ebenso, wie wenn die kleinere Elektricitätsmenge $-E_{b1}$ in einem „Bildpunkte“ B_1 von O in B angehäuft wäre. Denken wir E_{b1} im Bildpunkte fest und A abgeleitet, so wird wieder in A positive Elektricität vertheilt, die so wirkt, als wäre eine noch kleinere Elektricitätsmenge $+E_{a2}$ in dem Bildpunkte A_1 von B_1 angehäuft u. s. f. Die Gesammpotentiale aller dieser, eine convergente Reihe bildenden Elektricitäten $+E_{a1}, E_{a2} \dots$ und $-E_{b1}, E_{b2}$ u. s. f. nach aussen sind dieselben, wie die der direct auf den Kugeln durch ihre Influenz vertheilten Elektricitäten. Der zuerst ausgesprochenen Bedingung, dass das Potential in A gleich Eins, in B gleich Null sei, wird ebenfalls genügt, wie sich direct ergibt, wenn man die durch die einzelnen Elektricitäten in den Kugeln erzeugten Potentiale addirt. So ist das Potential in B durch $+E_{a1}$ und $-E_{b1}$ u. s. f. gleich Null, in A durch E_{a1} gleich Eins, durch die späteren Ladungen E_{b2} und E_{a2} u. s. f. gleich Null.

Ist hierbei das Gesamtpotential in A und B nicht Eins und Null, sondern V_a und V_b , so findet man die Vertheilung, indem man sich erst A elektrisirt und B abgeleitet, dann B elektrisirt und A abgeleitet denkt.

¹⁾ R. Murphy, l. c. p. 72. Aehnliche Berechnung bei zwei und drei übereinander liegenden Platten, deren mittlere isolirt und unveränderlich gedacht wird u. s. f., von Munk af Rosenschöld, Pogg. Ann. 69, 44, 224, 1848.

Das Gesammtpotential aller Elektricitäten auf das Innere von A sei zuerst gleich Eins, von B gleich Null, dabei aber das Potential der nur auf A angehäuften Elektricitäten in A gleich V_a^1 , und der nur auf B angehäuften Elektricitäten in B gleich V_b^0 . Bringt man die Elektricität in A auf das G_a fache, also das Gesammtpotential in A auf G_a , während es in B Null bleibt, so wächst auch V_a^1 auf $G_a V_a^1$, V_b^0 auf $G_a V_b^0$. — Wird nun umgekehrt B elektrisirt, A abgeleitet, so dass das Gesammtpotential aller Elektricitäten in B gleich Eins, in A gleich Null, das Potential der nur auf B angehäuften Elektricitäten in B V_b^1 , der nur auf A angehäuften in A gleich V_a^0 sei, und werden die Elektricitäten auf das G_b fache vermehrt, so ist das Gesammtpotential in B gleich G_b ; V_b^1 wächst auf $G_b V_b^1$, V_a^0 auf $G_b V_a^0$. Bei Uebereinanderlagerung der Gleichgewichtszustände wird dann das Potential der Elektricitäten auf beiden Kugeln einzeln in denselben:

$$V_a = G_a V_a^1 + G_b V_a^0; \quad V_b = G_a V_b^0 + G_b V_b^1.$$

- 93 Eine andere Methode, die Vertheilung der Elektricitäten zu berechnen, bei welcher ebenfalls die successiven Influenzen betrachtet werden, ist von Hankel²⁾ angegeben worden.

Auf der Oberfläche einer kleinen, nicht leitenden Kugel A sei die Elektricitätsmenge q gleichmässig vertheilt, welche auf eine isolirte leitende Kugel O vom Radius a in gleicher Weise wirkt, wie wenn sie im Mittelpunkte A der kleinen Kugel concentrirt wäre. Der Abstand der Mittelpunkte beider Kugeln sei $AO = d$. — Die Helligkeit der Beleuchtung der Kugeloberfläche durch einen leuchtenden Punkt in A nimmt nach demselben Verhältniss des umgekehrten Quadrats der Entfernung ab, wie die elektrische Influenz. Gehen von A nach allen Seiten Strahlen aus und ist die Projection eines im Punkte P gelegenen Oberflächen-elementes dS der Kugel auf eine durch P gelegte auf AP senkrechte Ebene gleich $dS \cos \varphi$, so ist die auf letztere fallende Strahlenmenge gleich $q dS \cos \varphi / 4 \pi A P^2$, also die Dichtigkeit σ_1 der auf dS influenzirten Elektricität:

$$\sigma_1 = \frac{q}{4 \pi A P^2} \cos \varphi.$$

Ist $\angle AOP = \vartheta$, so wird

$$\sigma_1 = - \frac{q}{4 \pi} \frac{d \cos \vartheta - a}{(a^2 - 2 a d \cos \vartheta + d^2)^{3/2}} = \frac{1}{4 \pi} \frac{dV}{da},$$

wo die Wurzel im Nenner positiv genommen wird und

$$V = -q (a^2 - 2 a d \cos \vartheta + d^2)^{-3/2}$$

das Potential der Elektricitätsmenge q auf Punkt P ist.

¹⁾ Vergl. auch Beer, Elektrostatik, S. 74 u. f. — ²⁾ H. Hankel, Abh. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. 3, 44, 1857; im Auszuge Pogg. Ann. 103, 209, 1858.

Entwickelt man die Wurzel in V in eine Reihe (nach Kugelfunctionen) und setzt $a/d = z$, so wird:

$$\sigma_1 = - \frac{q}{4 \pi d^2} (T_1 + 2 T_2 z + 3 T_3 z^2 + \dots),$$

wo

$$T_1 = \cos \vartheta, \quad T_2 = \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{2}, \quad T_3 = \frac{5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta}{2} \dots$$

Jedes Strahlenbündel AP trifft im Allgemeinen die Kugelfläche an zwei Stellen, welche gegen AP entgegengesetzt geneigt sind und in denen die Ladungen entgegengesetzte Vorzeichen haben.

Die mit den Dichtigkeiten σ_1 beladenen Punkte der Oberfläche der Kugel O wirken wieder auf die übrigen Punkte derselben influenzierend ein. Um diese Influenz nach den bereits angewandten Principien zu bestimmen, berechnet man zuerst das Potential V_1 der Elektricitäten auf O auf einen ausserhalb gelegenen Punkt, dessen Coordinaten a_1 (von O aus), ϑ_1 (in Ebene $AP O$) und ψ_1 (senkrecht dagegen) sind, bildet dV_1/da_1 und ersetzt die Werthe a_1 , ϑ_1 , ψ_1 durch die für die Oberfläche selbst gültigen Werthe. Man erhält dann die Dichtigkeit durch diese zweite Influenz:

$$\sigma_2 = - \frac{q}{4 \pi d^2} (1 \cdot \frac{2}{3} T_1 + 2 \cdot \frac{3}{5} T_2 z + 3 \cdot \frac{4}{7} T_3 z^2 + \dots).$$

Ebenso erhält man die Dichtigkeiten durch die Influenz dieser zweiten Vertheilung auf die Kugeloberfläche u. s. f. wie folgt:

$$\sigma_3 = - \frac{q}{4 \pi d^2} [1 \cdot (\frac{2}{3})^2 T_1 + 2 \cdot (\frac{3}{5})^2 T_2 z + 3 \cdot (\frac{4}{7})^2 T_3 z^2 + \dots]$$

$$\sigma_4 = - \frac{q}{4 \pi d^2} [1 \cdot (\frac{2}{3})^3 T_1 + 2 \cdot (\frac{3}{5})^3 T_2 z + 3 \cdot (\frac{4}{7})^3 T_3 z^2 + \dots]$$

und bei der Summation die Gesamtdichtigkeit an dem betreffenden Punkte:

$$\sigma = - \frac{q}{4 \pi z d^2} \left(\frac{1 - z^2}{(1 - 2 z \cos \vartheta + z^2)^{3/2}} - 1 \right).$$

In gleicher Weise lässt sich durch successive Bestrahlung die elektrische Vertheilung auf zwei einander genäherten, isolirten und beliebig elektrisirten Kugeln berechnen, welche auf einander influenzierend wirken, ebenso auf einer Ebene, der eine nicht leitende elektrisirte Kugel O genähert wird. Hat das vom Mittelpunkte der Kugel auf die Ebene gefällte Loth die Länge D , so ist die Dichtigkeit in einem im Abstände λ von dem Fusspunkte desselben in der Ebene gelegenen Punkte:

$$\sigma = - \frac{q}{4 \pi} \frac{2 D}{(D^2 + \lambda^2)^{3/2}}.$$

Ist die Kugel ein Leiter und besitzt den Radius r , setzt man $r/2D = z$, so wird dann die Dichtigkeit auf der Kugel:

$$\sigma = \frac{q}{4\pi(2D)^2} \frac{1}{z} \left(\frac{1 - z^2}{(1 - 2z \cos \vartheta + z^2)^{3/2}} - 1 \right).$$

Dieselbe Vertheilung hätte eine im Abstände $2D$ von der Kugel O aufgestellte, derselben gleiche und gleich stark entgegengesetzt elektrische Kugel auf O erzeugt.

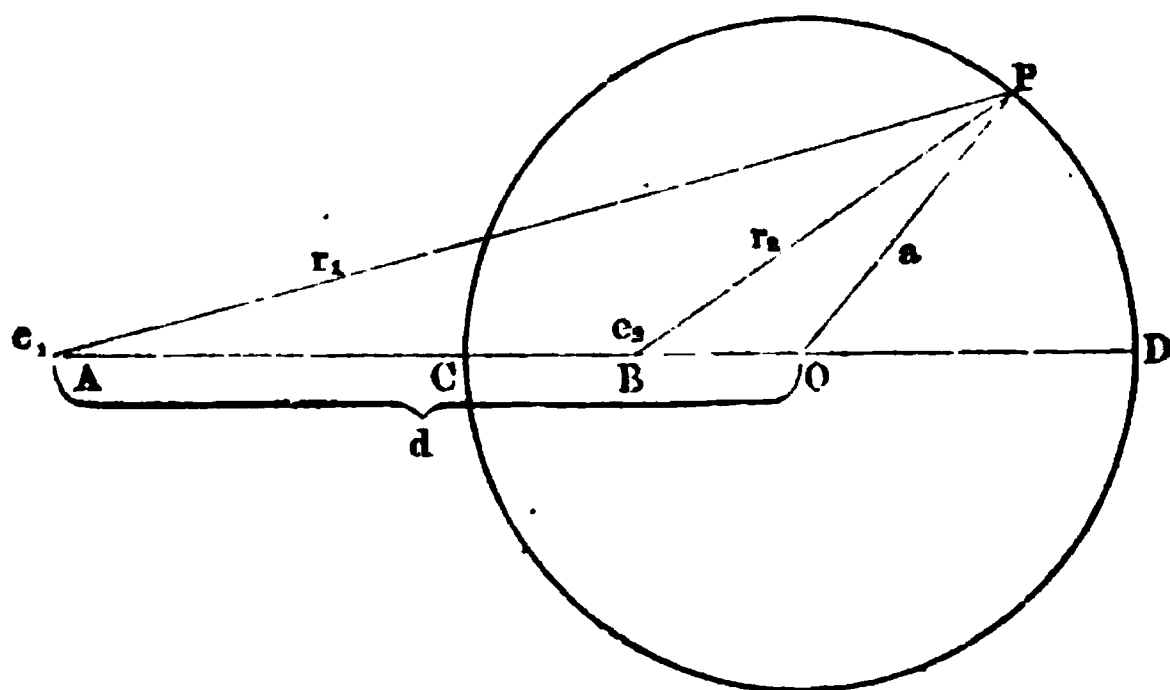
Steht einer Kugel vom Radius a ein unendlich langer, nicht leitender, überall mit einer gleich dicken Schicht Elektricität bedeckter Cylinder gegenüber, dessen Axe den Mittelpunkt der Kugel trifft, ist γ der Abstand seines nächsten Endes vom Mittelpunkte der Kugel und enthält er auf der Längeneinheit die Elektricitätsmenge c , so ist die Dichtigkeit in einem Punkte der Kugel, dessen Winkelabstand von der von ihrem Mittelpunkte durch den Cylinder gezogenen Axe gleich ϑ ist:

$$\sigma = -2 \left[\left(\frac{1}{\sqrt{1 - 2\xi \cos \vartheta + \xi^2}} - 1 \right) + \log \text{nat} \frac{2}{1 - \xi \cos \vartheta + \sqrt{1 - 2\xi \cos \vartheta + \xi^2}} \right],$$

wo $a/\gamma = \xi$ gesetzt ist.

- 94 Durch eine mehr geometrische Methode hat W. Thomson¹⁾ eine Anzahl complicirter Probleme dieser Art in eleganter und relativ ein-

Fig. 29.



facher Weise gelöst, wobei die schon von Poisson benutzte Hinzuziehung conjugirter Punkte in hervorragender Weise verwerthet wird. Liegen auf der durch den Mittelpunkt des Kreises O , Fig. 29, gezogenen

¹⁾ Thomson, Erste Angaben in Liouville J. 10, 364, 1845; 12, 256, 1847. Athenäum 1847, p. 770. Ausführlich: London und Dublin Math. J. März, Mai, November 1848, November 1849, Februar 1850; Reprint of Papers, p. 52. Vergleiche auch Lipschitz, Crelle's J. 61, 1, 1863.

Linie AD die Punkte A und B harmonisch zu ihren Schnittpunkten C und D mit dem Kreise, so ist, wenn $PO = a$ der Radius des Kreises und $AO = d$ ist:

$$OB \cdot OA = a^2 \text{ oder } OB = \frac{a^2}{d} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 1)$$

Verbindet man einen Punkt P des Kreises mit A und B durch die Linien $AP = r_1$ und $BP = r_2$, so ist auch:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{AC}{CB} = \frac{d}{a} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 2)$$

Liegen im Raume in A und B zwei elektrische Massen e_1 und e_2 von entgegengesetztem Vorzeichen, die sich wie $r_1 : r_2$ verhalten, so ist in jedem Punkte der um O mit dem Radius a gelegten Kugelfläche das Potential:

$$\frac{e_1}{r_1} + \frac{e_2}{r_2} = 0.$$

Wäre die Kugelfläche aus Blech geformt und mit der Erde verbunden, so würde sich hierdurch nichts ändern; im ganzen Raume wäre das Potential nur von der Wirkung von e_1 und e_2 abhängig. Würde ferner die Elektrizitätsmenge e_2 in B entfernt, wobei die Kugelfläche noch abgeleitet und das Potential auf ihr Null bliebe, so würde in ihrem Inneren das Potential Null, aussen bliebe es unverändert. Die Kugelfläche ladet sich dann unter der Influenzwirkung der Masse e_1 mit der Elektrizitätsmenge e_2 , deren Vertheilung sich dem entsprechend herstellen muss.

Man kann also die in Folge der Influenz durch die Elektrizität e_1 in Punkt A bewirkte Vertheilung der Elektrizität auf der abgeleiteten Kugelfläche in ihren Wirkungen nach aussen durch die im Punkte B angehäuften Elektrizitätsmenge:

$$e_2 = - e_1 \frac{a}{d} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 3)$$

ersetzen. Diese Elektrizitätsmenge in B nennt man das elektrische Bild der Elektrizität e_1 in A .

Umgekehrt lässt sich die Wirkung der durch einen inneren elektrisirten Punkt vertheilten Elektrizität auf der Kugelschale nach innen durch das ausserhalb gelegene Bild des elektrisirten Punktes ersetzen. (Vergl. das Beispiel bei der Coulomb'schen Drehwage, §. 53.)

Mit Hülfe dieser Betrachtungen lässt sich die Dichtigkeit σ auf den 95 einzelnen Punkten P der Oberfläche der zur Erde abgeleiteten Kugel in Folge der Influenz durch die Elektrizität e_1 in Punkt A berechnen.

Die von A und B auf Punkt P ausgeübten, bzw. abstossenden und anziehenden Kräfte sind e_1/r_1^2 und $-e_1 a/r_2^2 d$; bei Zerlegung in je zwei

Componenten in den Richtungen AO und OP werden danach mit Berücksichtigung der Gleichungen 1) und 2) die Componenten:

$$1) \text{ nach } AO \text{ gleich } \frac{e_1}{r_1^3} d \text{ und } \frac{e_2}{r_2^3} \frac{a^2}{d} = \frac{e_1}{r_1^3} d,$$

$$2) \text{ nach } OP \text{ gleich } \frac{e_1}{r_1^3} a \text{ und } \frac{e_2}{r_2^3} a = \frac{e_1}{r_1^3} \frac{d^2}{a}.$$

Die beiden ersten Componenten heben sich auf; die Componenten in der Richtung des Radius geben die Resultante:

$$R = - e_1 \frac{d^2 - a^2}{a} \cdot \frac{1}{r_1^3} \left(= - e_1 \cdot \frac{AC \cdot AD}{a} \cdot \frac{1}{r_1^3} \right).$$

Da nach §. 81 die Resultante $R = 4\pi\sigma$ ist, so wird:

$$\sigma = - \frac{e_1}{4\pi} \frac{d^2 - a^2}{a} \cdot \frac{1}{r_1^3} \left(= - \frac{e_1}{4\pi} \frac{AC \cdot AD}{a} \frac{1}{r_1^3} \right).$$

Der Werth $\sqrt{d^2 - a^2}$ ist gleich der Länge der vom Punkte P an die Kugel O gezogenen Tangente. Die Dichtigkeit der Elektricität auf der Oberfläche der Kugel ist also umgekehrt proportional dem Cubus des Abstandes ihrer einzelnen Punkte von dem influenzirenden Punkte.

Die Gesammtmenge der Elektricität auf der Kugel ist gleich der im Bildpunkte in ihrem Inneren, gleich $-e_1 \cdot a/d$, wenn der influenzirende Punkt ausserhalb, und gleich $-e_1 \cdot d/a$, wenn er innerhalb liegt.

- 96 Ist die Kugel nicht abgeleitet, sondern noch elektrisirt, so dass in ihr das Potential nicht Null, sondern V ist, und wirkt auf sie ein Punkt mit der Elektricitätsmenge e_1 im Abstände d vom Mittelpunkte, so können wir sie mit einer Elektricitätsmenge $E = Va$ gleichförmig belegt denken, wodurch die Dichtigkeit an jeder Stelle um $\sigma = V/4\pi a$ vermehrt wird. Diese Elektricitätsmenge wirkt auf Punkt e_1 , wie wenn sie im Mittelpunkte der Kugel concentrirt wäre. Die Gesammtladung der Kugel ist dann:

$$Va - e_1 \frac{a}{d}.$$

Die potentielle Energie der Wirkung zwischen Punkt e_1 im Abstände d von der Kugel und ihrer elektrisirten Oberfläche ist:

$$e_1 \left(\frac{Va}{d} - \frac{e_1 a}{d^2 - a^2} \right) = \frac{e_1}{d} \left(E - \frac{e_1^2 a^3}{d(d^2 - a^2)} \right),$$

also die Abstossung des Punktes durch die Kugel:

$$F = \frac{e_1}{d^2} \left(E - e_1 \frac{a^3(2d^2 - a^2)}{d(d^2 - a^2)^2} \right).$$

Dieser Werth ist stets negativ, der Punkt e_1 wird angezogen, wenn die Kugel abgeleitet oder ungeladen, also $E = 0$ ist, oder d sehr klein ist, der Punkt also nahe der Oberfläche ist. Ist die Ladung E der

Kugel mit e gleichnamig und grösser als das zweite Glied in der Formel für F , so findet Abstossung statt.

Wirkt auf die abgeleitete Kugel statt eines Punktes ein System von elektrisirten Punkten, so lagern sich die durch jeden derselben auf der Kugel erzeugten Ladungen direct über einander.

Haben zwei einander gegenüberstehende, sich nicht berührende 97 Kugeln a und b die Radien R_1 und R_2 ; ist in a wieder das Potential Eins, in b Null, sind die in den Bildpunkten angehäuften Elektrizitätsmengen E_a und $-E_b$, so ist die Gesamtladung von a und b :

$$Q_a = \sum E_a, \quad Q_b = - \sum E_b,$$

und das Potential von a oder b auf einen äusseren (P_a) oder inneren Punkt (P_i):

$$V_a = \sum \frac{E_a}{r_a}; \quad V_b = \sum \frac{E_b}{r_b}; \quad V_a = 1 - \sum \frac{E_b}{r_b}; \quad V_b = - \sum \frac{E_a}{r_a},$$

wo r den Abstand des betrachteten Punktes von dem jedesmaligen Bildpunkte angiebt.

Ist die Länge der von den Bildpunkten in B oder A an die gegenüberstehende Kugel A oder B gezogenen Tangenten T_b bzw. T_a , so sind die Dichtigkeiten σ_a und σ_b auf den einzelnen Punkten der Kugeln gegeben durch:

$$4 \pi R_1 \sigma_a = 1 - \sum \frac{E_b}{r_b^2} T_b^2; \quad 4 \pi R_2 \sigma_b = - \sum \frac{E_a}{r_a^2} T_a^2,$$

woraus sich unter Einsetzung der betreffenden Werthe die Dichtigkeiten der verschiedenen Stellen berechnen lassen.

Aus diesen Rechnungen ergeben sich z. B. nach Poisson¹⁾ für 98 zwei Kugeln, deren Radien $a = 1$, $b = 3$, deren Mittelpunktsabstand $c = 5$ ist, die Dichtigkeiten σ_a und σ_b im Winkelabstande ϑ von der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte nach folgender Tabelle, wenn

$$\sigma_a = \alpha A + \beta B; \quad \sigma_b = \beta' B + \alpha' A$$

ist und A und B die mittleren Dichtigkeiten der Elektrizitäten auf der kleinen und der grossen Kugel sind:

ϑ		β	β'	α'
0	1,2348	— 1,6369	1,2461	— 0,6277
22½	1,1786	— 1,3887	1,0524	— 0,2769
45	1,0779	— 0,8402	0,9961	— 0,0495
67½	1,0074	— 0,2709	0,9924	+ 0,0176
90	0,9703	+ 0,2782	0,9928	+ 0,0405
112½	0,9524	+ 0,4847	0,9933	+ 0,0499
135	0,9441	+ 0,6765	0,9937	+ 0,0545
157½	0,9405	+ 0,7822	0,9938	+ 0,0563
180	0,9393	+ 0,8131	0,9938	+ 0,0569

¹⁾ Poisson, Mém. de l'Inst. 1811, 2, 196, 1811.

Aus denselben Formeln folgen die Vertheilungen der Elektricität auf den Kugeln, sowohl wenn sie beide gleich- oder ungleichnamig geladen sind, als auch, wenn nur die eine von ihnen elektrisirt, die andere abgeleitet ist.

- 99 Ist A die mittlere Dichtigkeit auf Kugel a , B dieselbe auf Kugel b , ist $b < a$ und b/c sehr klein (kleiner als 0.1), so ist die Dichtigkeit auf einem um den Winkel ϑ von den einander gegenüberliegenden Punkten der Kugeln entfernten Kreise¹⁾:

$$\begin{aligned} \text{auf } a \quad \sigma_c &= A + b^2 B \left(\frac{1}{ac} - \frac{c^2 - a^2}{a(c^2 - 2ac \cos \vartheta + a^2)^{3/2}} \right) \\ \text{auf } b \quad \sigma_c &= B - \frac{3a^2 A}{c^2} \left(\cos \vartheta + \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{2} \frac{5b}{3c} \right). \end{aligned}$$

Für die der Kugel a gerade gegenüber und von ihr abgewendet liegenden Punkte P_0 und P_{180} von Kugel b ($\vartheta = 0$ und $\vartheta = 180$) sind die Dichtigkeiten:

$$\sigma_0 = B - \frac{3a^2 A}{c^2} \left(1 + \frac{5b}{3c} \right) \quad \sigma_{180} = B + \frac{3a^2 A}{c^2} \left(1 - \frac{5b}{3c} \right).$$

Ist die Kugel b unelektrisch, also $B = 0$, so ist b auf der a zugewendeten Seite mit a ungleichartig, auf der abgewendeten Seite gleichartig elektrisch. Für die kreisförmige Zone, auf der b unelektrisch ist, ist

$$\cos \vartheta + \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{2} \frac{5b}{3c} = 0 \text{ oder annähernd } \cos \vartheta = -\frac{5b}{6c},$$

wenn b^2 vernachlässigt wird.

Ist Kugel b ungleichnamig elektrisch mit a , welche z. B. positiv elektrisirt ist, so ist B negativ, also σ_0 stets negativ, σ_{180} negativ oder positiv, je nachdem $B \geq \frac{3a^2 A}{c^2} \left(1 - \frac{5b}{3c} \right)$. Mit abnehmender Entfernung c kehrt sich also die Ladung des Punktes P_{180} aus der negativen in die positive um.

Ist b ebenso positiv wie a , also B positiv, so ist der Punkt P_{180} stets positiv; mit abnehmender Entfernung c kehrt sich aber die positive Ladung von P_0 in eine negative um, wenn $\frac{3a^2 A}{c^2} \left(1 + \frac{5b}{3c} \right) > B$ wird.

- 100 Ist der Abstand J der gegenüberliegenden Punkte der Kugeln a und b klein, sind A und B die mittleren Dichtigkeiten der Kugeln, so sind nach Plana²⁾ die Dichtigkeiten σ_a^0 und σ_b^0 an ihren einander gegenüberliegenden um J von einander entfernten Stellen durch die Formeln gegeben:

¹⁾ Poisson. Mem. de l'Inst. 1811. p. 87. — ²⁾ Plana. Mem. di Torino [..] 7. 1845. Mascart. Traité d'Électricité 1. 288.

$$\sigma_a^0 = \frac{AR}{P + \log \frac{a}{\Delta}} \quad \sigma_b^0 = \frac{BR'}{P + \log \frac{b}{\Delta}}$$

wo die Coëfficienten R, R' und P die folgenden sind:

$\frac{b}{a}$	P	R	R'
0,9	1,12294	0,04492	0,04597
0,8	1,13726	0,09561	0,10043
0,7	1,13364	0,14237	0,15392
0,6	1,14059	0,21691	0,24234
0,5	1,12523	0,32040	0,37173
0,4	1,09480	0,82743	0,39698
0,3	1,04733	0,45613	0,58274
0,2	0,98091	0,55983	0,76085
0,1	0,90234	0,65869	0,97237
0,05	0,85138	0,83130	1,13380

Ist $a = b$, so ist:

$$\sigma_a^0 = \sigma_b^0 = (A - B) \frac{M \left(\frac{a}{\Delta} + Q \right)}{N + \log \frac{a}{\Delta}},$$

wo $M = 0,86859$, $N = 1,10342$, $Q = 0,43989$ ist.

Bei verschiedenen Mittelpunktsabständen c zweier gleicher und 101 gleich stark geladener Kugeln mit dem Radius Eins sind die Dichtigkeiten σ_1 und σ^1 an den einander gegenüberliegenden und von einander abgekehrten Punkten der Verbindungslinie der Centren, nach einer von Mascart corrigirten Berechnung von Roche¹⁾:

c	σ_1	σ^1	$\sigma^{12} - \sigma_1^2$	$(\sigma^{12} - \sigma_1^2) c^2$
2,5	0,112	0,900	0,797	4,98
3	0,386	0,902	0,665	5,98
4	0,582	0,905	0,478	7,60
5	0,707	0,909	0,326	8,15
6	0,771	0,913	0,240	8,70
7	0,808	0,917	0,188	9,15
8	0,837	0,920	0,146	9,34
9	0,856	0,924	0,120	9,75
10	0,870	0,927	0,100	10,00
15	0,919	0,945	0,048	10,70
20	0,944	0,958	0,027	11,05
25	0,957	0,967	0,019	11,35
30	0,965	0,972	0,013	11,50
35	0,970	0,975	0,010	11,60
40	0,974	0,977	0,007	11,70
∞	1	1	0	12

¹⁾ Roche, Compt. rend. 31, 651, 1850. Mascart, Traité d'Elect. 1, 290, 1876.

Die Differenz $\sigma^1 - \sigma_1^2$ entspricht der Differenz der Drucke der Elektricitäten gegen die umgebende Luft und somit annähernd der zwischen beiden Kugeln wirkenden Kraft.

- 102 Mittelst der Methode der successiven Bilder findet Thomson, dass sich zwei Kugeln von den Potentialen u und v und den gleichen Radien r mit der Kraft abstossen: $F = 2Buv - A(u^2 + v^2)$. Die auf ihnen angehäuften elektrischen Massen sind: $D = (Hu - Jv)r$; $E = (Hv - Ju)r$. Sind D und E gegeben, so folgen u , v , F aus den Gleichungen:

$$u = \left(\frac{H}{H^2 - J^2} D + \frac{J}{H^2 - J^2} E \right) \frac{1}{r};$$

$$v = \left(\frac{H}{H^2 - J^2} E + \frac{J}{H^2 - J^2} D \right) \frac{1}{r};$$

$$F = [2\beta DE - \alpha(D^2 + E^2)] \frac{1}{r}.$$

Die Werthe der Coëfficienten dieser Gleichungen enthalten die folgenden Tabellen, in denen unter c der Abstand der Mittelpunkte der Kugeln in Theilen des Radius angegeben ist, so dass beim Contact $c = 2$ ist. Die Columnen P und Q enthalten das Verhältniss der Potentiale bezw. der Elektricitätsmengen in den Kugeln, bei denen keine Anziehung stattfindet ¹⁾.

c	H	J	A	B	P
2,0	$J + 0,693147$	∞	∞	$A + \frac{1}{2} 0,073858$	$1 - \sqrt{\frac{0,073858}{A}}$
2,1	1,58396	0,88175	1,13844	1,17439	0,77828
2,2	1,43131	0,72378	0,52852	0,56350	0,69637
2,3	1,34827	0,63395	0,32917	0,36357	0,63553
2,4	1,29316	0,57202	0,23159	0,26464	0,58975
2,5	1,25324	0,52537	0,17432	0,20630	0,55888
2,6	1,22218	0,48819	0,13696	0,16787	0,51699
2,7	1,19755	0,45746	0,11082	0,14090	0,47805
2,8	1,17738	0,43140	0,09174	0,12073	0,46049
2,9	1,16056	0,40886	0,07720	0,10526	0,43667
3,0	1,14629	0,38908	0,06592	0,09299	0,41567
3,1	1,13404	0,37151	0,05693	0,08304	0,39672
3,2	1,12340	0,35571	0,04963	0,07481	0,37947
3,3	1,11410	0,34150	0,04363	0,06791	0,36376
3,4	1,10588	0,32852	0,03863	0,06203	0,34939
3,5	1,09859	0,31663	0,03441	0,05697	0,33615
3,6	1,09208	0,30569	0,03084	0,05257	0,32418
3,7	1,08623	0,29557	0,02775	0,04872	0,31263
3,8	1,08095	0,28617	0,02509	0,04531	0,30211
3,9	1,07617	0,27742	0,02278	0,04229	0,29233
4,0	1,07182	0,26924	0,02075	0,03958	0,28318

¹⁾ Thomson, Reprint of Papers, p. 96, 97.

c	$\frac{H}{H^2 - J^2}$	$\frac{J}{H^2 - J^2}$	α	β	Q
2,0	$\frac{1}{2} \frac{1}{0,693147}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{0,693147}$	∞	$\alpha + \frac{1}{2} 0,153726$	$1 - \sqrt{\frac{0,153726}{\alpha}}$
2,1	0,91482	0,50926	0,15375	0,22668	0,39102
2,2	0,93869	0,47476	0,08263	0,15251	0,29435
2,3	0,95220	0,44782	0,05444	0,12186	0,23580
2,4	0,96142	0,42528	0,03955	0,10309	0,19944
2,5	0,96829	0,40599	0,02997	0,09038	0,16908
2,6	0,97354	0,38888	0,02342	0,08078	0,14476
2,7	0,97771	0,37348	0,01849	0,07341	0,12786
2,8	0,98105	0,35946	0,01500	0,06710	0,11318
2,9	0,98376	0,34658	0,01222	0,06186	0,09971
3,0	0,98598	0,33467	0,01010	0,05731	0,08877
3,1	0,98782	0,32361	0,00842	0,05333	0,07944
3,2	0,98934	0,31327	0,00708	0,04981	0,07139
3,3	0,99067	0,30366	0,00599	0,04666	0,06442
3,4	0,99178	0,29462	0,00510	0,04382	0,05839
3,5	0,99272	0,28612	0,00437	0,04126	0,05298
3,6	0,99351	0,27810	0,00378	0,03891	0,04868
3,7	0,99423	0,27054	0,00326	0,03679	0,04349
3,8	0,99484	0,26338	0,00283	0,03484	0,04061
3,9	0,99537	0,25659	0,00247	0,03305	0,03736
4,0	0,99583	0,25015	0,00216	0,03139	0,03344

Für zwei einander berührende Kugeln von den Radien 1 und b 103 findet man die mittleren Dichtigkeiten nach Poisson (l. c. p. 52):

$$A = \frac{bh}{1+b} \int_0^1 \frac{t^{-\frac{1}{1+b}} - 1}{1-t} dt; \quad B = \frac{h}{b(1+b)} \int_0^1 \frac{t^{-\frac{b}{1+b}} - 1}{1-t} dt,$$

wo h das Potential ist. So wird

$$\beta = \frac{B}{A} = \frac{1}{b^2} + \frac{\pi \operatorname{ctg} \frac{\pi}{1+b}}{b^2 \int_0^1 \frac{t^{-\frac{1}{1+b}} - 1}{1-t} dt}.$$

Hieraus kann man die Ladungen $4\pi A$ und $4\pi b^2 B$, sowie die Capacitäten C_a und C_b der Kugeln berechnen. Dies ist von Plana (l. c. p. 82) geschehen.

Die folgende Tabelle enthält diese Werthe, sowie unter β das Verhältniss der mittleren Dichtigkeiten $B:A$, unter $4\pi\sigma_a$ und $4\pi\sigma_b$ die mit 4π multiplicirten Maximaldichtigkeiten auf den diametral gegenüberliegenden Stellen der grossen und kleinen Kugel, deren Radien $a = 1$ und b sind.

b	C_a	C_b	$C_a + C_b$	β	$4\pi\sigma_a$	$4\pi\sigma_b$
1	0,69315	0,69315	1,38629	1	0,91578	0,21588
0,9	0,72108	0,59777	1,31885	1,02344	0,92939	1,00074
0,8	0,75116	0,50496	1,25612	1,05037	0,94239	1,04332
0,7	0,78267	0,41459	1,19726	1,08107	0,95477	1,22401
0,6	0,81629	0,32831	1,14460	1,11721	0,96628	1,39407
0,5	0,85161	0,24700	1,09861	1,16017	0,97474	1,56260
0,4	0,88809	0,17228	1,06037	1,21241	0,98547	1,73751
0,3	0,92466	0,10632	1,03098	1,27757	0,99244	2,12645
0,2	0,95903	0,05214	1,01117	1,35906	0,99718	2,56949
0,1	0,98724	0,01458	1,00182	1,47666	0,99955	3,21145
0,05	0,99640	0,00387	1,00027	1,55038	0,99994	3,66106
0	1	0	1	1,64494	1,00000	4,20721

Sind die Kugeln gleich, also $a = b$, $C_a = C_b$, so ist die Capacität einer jeden

$$C = a \log 2 = 0,69315 a.$$

Ist die eine Kugel sehr klein, so bleibt die Ladung der grossen beim Contact fast ungeändert; ihre Capacität ist $C_b = b$, die Dichtigkeit der Elektricität auf ihr $\mu_b = 1,4\pi b$. Die Ladung der kleinen Kugel ist dagegen nahezu $C_a = a^2 \pi^2 \cdot 6b$; die Dichtigkeit auf ihr $\mu_a = \pi^2 (4 \cdot 6 \cdot b)$, woraus folgt:

$$\frac{\mu_a}{\mu_b} = \frac{\pi^2}{6} = 1,644936.$$

Dieses Verhältniss ist bei den Versuchen mit der Probekugel bei der Drehwage zu beachten (vgl. §. 61).

- 104 Auf experimentellem Wege hat Coulomb ¹⁾ die Vertheilung der Elektricität zwischen zwei einander berührenden Kugeln bestimmt²⁾. Eine Kugel von 6 Zoll 3 Linien Umfang wurde elektrisirt in eine grosse Torsionswage mit cubischem Kasten von Spiegelglasplatten eingeführt und ihre Ladung durch die Abstossung des Wagebalkens bestimmt. Sodann wurde sie mit Kugeln von 24 bez. 11,5 Zoll Umfang berührt und wieder ihre Ladung bestimmt. Dabei ergab sich das Verhältniss der Theilung der Elektricität zwischen den Kugeln wie 11,1 bez. 3,08:1, das Verhältniss der Dichtigkeiten auf der kleineren zu der auf der grösseren Kugel wie 1,33 bez. 1,06:1. — Bei anderen Versuchen wurde eine Kugel von 8 Zoll Durchmesser elektrisirt, mit einer kleineren von 1 Zoll berührt, die Ladung der letzteren gemessen, dieselbe ent-

¹⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. de Paris 1787, p. 425 u. f. — ²⁾ Wir behalten hier die Originalzahlenangaben in Zollen und Linien bei, da es nur auf die relativen Werthe ankommt.

laden, wieder an der grossen Kugel geladen u. s. f. Ist die Ladung der grossen Kugel e , die ihr durch die kleine Kugel bei der ersten Berührung entzogene Elektrizitätsmenge me , so erhält sie bei der zweiten die Ladung $m(1-m)e$, bei der n ten $m(1-m)^{n-1}e = e_n$, woraus sich m berechnen lässt. Nach einer Correction für die Zerstreuung der Elektrizität an der Luft ergab sich das Verhältniss der Ladung der grossen und kleinen Kugel wie 37,6:1; das der Dichtigkeiten wie 1:1,65. Sind also die Radien der grösseren und der kleineren Kugel 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, so verhalten sich die Dichtigkeiten wie 1:1,08:1,30:1,65 (ber. von Poisson [l. c. p. 60] wie 1:1,16:1,32:1,44).

An der Berührungsstelle der Kugeln ist die elektrische Dichtigkeit 105 Null. Bezeichnet man die Dichtigkeit an dem äusseren Ende der Centralinie in der kleineren Kugel (B) mit Z , ist die mittlere Dichtigkeit auf der grösseren Kugel (A) gleich A , so folgt nach Poisson (l. c.):

$$\frac{Z}{A} = \gamma = \frac{\int_0^1 \frac{(t^{-\frac{b}{1+b}} - 1)t^{-\frac{1}{2(1+b)}}}{1-t} \log \frac{1}{t} dt}{4b^2(1+b) \int_0^1 \frac{t^{-\frac{1}{1+b}} - 1}{1-t} dt}.$$

Bei Versuchen von Coulomb (l. c. p. 457) wurde erst beim Contact zweier Kugeln A und B von den Radien 1 und b Zoll mittelst der Prüfungsscheibe von 4 bis 5 Linien Durchmesser die Dichtigkeit Z bestimmt, dann wurden die Kugeln getrennt und die mittlere Dichtigkeit auf der grösseren A bestimmt. So ergab sich:

$b =$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$ Zoll
γ ber.	1,322	1,834	2,477	3,087
beob.	1,27	1,55	2,35	3,18

Nähert sich b dem Werthe Null, so wächst γ nach Poisson und Plana bis zu 4,207 an, wie auch Coulomb annähernd beobachtet hat.

Die Vertheilung der Elektrizität an anderen Stellen auf den ein- 106
ander berührenden Kugeln ergibt sich aus folgenden Versuchen von Coulomb (l. c. p. 437). Eine Kugel von $2a = 8$ Zoll (21,6 cm) Durchmesser wurde mit einer anderen von $2b = 8$ Zoll oder von 4 und 2 Zoll Durchmesser in Berührung gebracht und mittelst eines Probescheibchens von 4 bis 5 Linien Durchmesser die Ladung an den je um $\alpha = 30, 60, 180^\circ$ von der Contactstelle entfernten Stellen gemessen. So ergab sich die Dichtigkeit σ nach diesen Versuchen und der Formel von Poisson, §. 87:

	$b = a$		$b = \frac{1}{2} a$		$b = \frac{1}{4} a$	
α	σ beob.	ber.	σ beob.	ber.	σ beob.	ber.
30°	0,21	0,171	—	—	—	—
60°	0,80	0,746	0,59	0,556	—	—
90°	1	1	1	1	1	1
180°	1,05	1,140	1,33	1,24	1,43	1,67

- 107 Werden zwei Kugeln a und b zuerst mit einander in Contact gebracht und z. B. positiv geladen und dann von einander entfernt, so erweist sich nach der Rechnung zuerst der der grösseren gegenüberliegende Punkt der kleineren negativ elektrisch; diese Ladung wächst bis zu einem Maximum, wird dann bei einem bestimmten Abstände Δ_0 der nächstliegenden Punkte der Kugeln zu Null und verwandelt sich darauf in eine positive. Nach Plana ist der Abstand Δ_0 :

b/a	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
Δ_0/a	0	0,18500	0,20500	0,35700	0,49547	0,53101	0,40418
b/a	0,3	0,2	0,1	0,05	0,0101	0	
Δ_0/a	0,36239	0,39960	0,39382	0,37400	0,35703	0,35048	

Diese Resultate finden schon in den Versuchen von Coulomb¹⁾ ihre Bestätigung. Er brachte eine Kugel von $2a = 11$ Zoll mit kleineren von resp. $2b = 8, 4$ und 2 Zoll Durchmesser zum Contact, lud sie positiv und entfernte sie allmählich von einander. Mittelt eines kleinen, an einem Schellackfaden aufgehängten Bleikorns oder eines Probescheibchens wurden die gegenüberliegenden Punkte der Kugeln berührt und ihre Ladung bestimmt. Sie entsprach ganz den obigen Rechnungsergebnissen. Unelektrisch erwies sich die kleine Kugel an der betreffenden Stelle, wenn der Abstand Δ_0 war:

$2b =$	8	4	2 Zoll
Δ_0	1"	2"	2" 5'''
Δ_0/a gef.	0,18	0,36	0,41
Δ/a ber.	0,357	0,383	0,397

- 108 Ausserdem hat Coulomb noch die Vertheilung der Elektricitäten bestimmt auf Reihen von an einander liegenden gleich grossen Kugeln, theils für sich, theils wenn die letzte eine grössere Kugel berührte.

Ebenso wurde die Ladung einer Kugel von $2R = 8$ Zoll Durchmesser nach conaxialer Berührung mit 30 Zoll (81 cm) langen, an den Enden abgerundeten Cylindern von verschiedenen Durchmessern $2r$, und Ent-

¹⁾ Coulomb, Mém. de l'Acad. de Paris 1787, p. 449.

fernung der Cylinder gemessen. Durch Division mit der Oberfläche ergab sich das Verhältniss der mittleren Dichtigkeiten D und d auf der Kugel und dem Cylinder wie folgt:

$2r$	$\frac{1}{6}$	1	2	4	8 Zoll
d/D	9,0	2,0	1,3	0,85	0,60

Ist der Durchmesser der Kugel 24 Zoll (65 cm); so ist für einen Cylinder von 1 Zoll (2,7 cm) Dicke $d/D = 6$, also proportional dem Verhältniss R/r . Aendert sich bei gleichbleibender Kugel die Länge der Cylinder, so bleibt das Dichtigkeitsverhältniss ziemlich unverändert, wenn die Cylinder nicht allzu kurz sind. Annähernd ist für Kugeln und Cylinder, wenn

$$r < \frac{1}{3} R : d = 0,1875 DR/r^{4/3}; \quad r < \frac{1}{48} R : d = 0,1875 DR/r.$$

Bei Berührung mit dünnen Drähten u. s. f. ist somit auf der Kugel die Dichtigkeit im Verhältniss zu der auf den Drähten nur sehr gering, namentlich aber zu der auf den Enden derselben, wo sie die mittlere Dichtigkeit noch bedeutend übertreffen muss.

Auch Reihen von Kugeln wurden an den Cylinder gelegt.

Wird vor einer elektrisirten Kugel vom Radius R und der mittleren 109 elektrischen Dichtigkeit D ein ihr gegenüber abgerundeter isolirter Cylinder vom Radius r (in Zollen) conaxial aufgestellt, so dass der Abstand des Endes des Cylinders vom Kugelmittelpunkt gleich a ist, so ist, wenn r gegen R klein ist, die Dichtigkeit an dem der Kugel gegenüberstehenden Ende des Cylinders durch die empirische Formel $d = 2,07 DR^2/r(R + a)^{3/2}$ gegeben.

An verschiedenen, um den Abstand h vom Mittelpunkte der Kugel entfernten Kreisschnitten der Cylinder war die Dichtigkeit proportional $1/h^2$; nur gegen die der Kugel zunächst liegende Stelle wurde sie grösser. War der Cylinder daselbst halbkugelförmig abgerundet, so betrug die Dichtigkeit über das Doppelte von der an einem Punkte, der um den Cylinderdurchmesser davon entfernt lag (l. c. p. 687).

Auf der Mitte einer am Rande abgeleiteten Kreisscheibe von 110 16 Zoll Durchmesser, die senkrecht auf der Verbindungslinie ihres Mittelpunktes mit dem Mittelpunkte einer achtzölligen positiv elektrisirten Kugel in verschiedenen Abständen aufgestellt war, wurde die Dichtigkeit der Elektrizität bestimmt, indem ein kreisrundes Loch von 2 Zoll Durchmesser in der Mitte der Scheibe eingeschnitten war, in welches eine gleich grosse Probescheibe genau passte. Die Rückseite derselben erwies sich durch empfindliche Elektroskope völlig unelektrisch. Die Probescheibe wurde darauf in die Drehwage gebracht und ihre negative Ladung durch die Anziehung der positiv elektrisirten Nadel der Wage bestimmt. Bei verschiedener Entfernung der Platte nahmen die Dichtig-

keiten proportional dem Quadrat ihres Abstandes vom Kugelmittelpunkte ab (l. c. p. 698).

Ist die Metallscheibe isolirt, so ist sie in der Mitte der Kugel ungleichnamig, am Rande aber gleichnamig geladen; dazwischen befindet sich eine kreisförmige Indifferenzzone¹⁾.

¹⁾ Eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes bietet, nachdem die Grundprincipien feststehen, weit überwiegend mathematisches Interesse. Wir führen deshalb nur noch einige fernere Literatur ausser der schon erwähnten an:

Lipschitz, Allgemeine Behandlung. Crelle's J. 58, 1, 1860.

Vertheilung auf Conductoren, speciell Systemen von Rotationsflächen mit gemeinsamer Axe: Kötteritzsch, Schlömilch Zeitschr. 13, 121, 1868; 14, 290, 1869. Siehe auch Maxwell, Cavendish papers, Note 11, p. 387.

C. Neumann, Vertheilung auf einem Ringe. Halle 1864. 51 S. 8^o; desgl. auf einer Kugelcalotte mittelst peripolarer Coordinaten. 1880. Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 12, 363. Elektrostatisches und magnetisches Potential. Ber. d. K. S. Ges. d. Wiss., J. 1890, 67; Beibl. 15, 587.

Lipschitz, Vertheilung auf einem kreisförmig begrenzten Kugelsegment. Crelle's J. 58, 152, 1861.

Mehler, Elektricitätsvertheilung auf einem kreisförmig begrenzten Kugelsegment. Crelle's J. 58, 152, 1861; in leitenden Körpern. Math. Ann. 18, 469, 1885; Beibl. 6, 28; auch „Mit Kugel- und Cylinderfunctionen verwandte Functionen“. Elbing 1870; s. auch Goth, Math. Ann. 4, 245, 1871.

Elektricitätsvertheilung auf Kugeln. Löbeck, Schlömilch, Zeitschr. 3, 89, 1858. Plana, Mem. di Torino 7, 1845; 16, 57, 1860. Cayley, Phil. Mag. [4] 18, 119, 193, 1859; [5] 5, 54, 1878. Kirchhoff, Crelle's J. 59, 89, 1861. Wied. Ann. 27, 673, 1886. Volpicelli, Compt. rend. 56, 1158, 1863. Cimento 18, 385; 19, 59, 77, 149, 357; 20, 19, 121, 1864. Bobylew, Math. Ann. 7, 396, 1874.

W. Thomson: Vertheilung auf einem Kugelsegment von 180, 270 und 340^o; bez. einer Scheibe, auch unter Einfluss eines elektrisirten Punktes. Jan. 1869. Reprint of Papers p. 178. London, Macmillan, 1872.

Keller, Vertheilung zwischen Kugeln und geraden Linien oder Curven. Nuovo Cimento [2] 13, 155, 1875; desgl. zwischen Ring und Kugel, ibid. [2] 12, 79, 166, 1874.

Green, Dichtigkeit an der Spitze von Kegeln. Essay, p. 12; desgl. bei Influenzierung durch einen elektrischen Punkt in der Axe und in einer durch Rotation eines Kreissegmentes um seine Sehne erhaltenen Spindel.

Weickert, Vertheilung auf Kugel- und ebener Platte, auf zwei leitenden Kegelflächen, auf einer auf einem elektrisirten isolirenden Cylinder liegenden Kugel u. s. f. „Aus dem Gebiet der Influenzelektricität“, Dissertation, Leipzig 1879 u. s. f.

Paci, Die Dichtigkeit auf einem dreiaxigen Ellipsoid von den Axen a, b, c ist: $\rho = E/4\pi \sqrt{abc} \sqrt{R \cdot R_1}$, wo E die mitgetheilte Elektricitätsmenge, R und R_1 die Hauptkrümmungsradien an der betreffenden Stelle sind. Nuovo Cimento [2] 15, 168, 1876.

Beltrami, Theorie des Potentials. Rend. Ist. Lomb. [2] 16, 725; Beibl. 7, 716, 1883.

Dahlander, Potential und Ladungscapacität bei einem Systeme von mehreren Leitern. Oefversigt af k. Vetensk. Ak. Förhandl. 1882, p. 9; Beibl. 7, 706.

Maggi, Elektrische Induction auf von unendlichen Ebenen begrenzten Leitern. Acc. dei Lincei Mem. 9, 188; Beibl. 6, 243, 1822.

J. Moutier, Niveauflächen und Potential eines Umdrehungsellipsoids. Bull. Soc. Philomat. [7] 4, 177, 1879; einer ellipsoidischen Schicht. Ibid. p. 185, 1879.

Lord Rayleigh, Gleichgewicht flüssiger, mit Elektricität geladener Leiter. Phil. Mag. [5] 14, 184, 1882; Beibl. 6, 945.

Da nach §. 88 an den stark gekrümmten Stellen der Körper die Dichtigkeit der Elektricität, also auch das Potential auf die auf der

Pellat, Elektrische Schirme. Bull. Soc. Philomat. [7] 5, 130, 1881; Beibl. 5, 874.

H. Zimmermann, Vertheilung der Elektricität auf einer Rotationsfläche. Dissertation. Göttingen 1881.

Croullebois, Riemann'sches Theorem. Compt. rend. 93, 719, 1881; Beibl. 6, 28.

Yves Machal, Theoreme der Elektricitätslehre. Compt. rend. 95, 210, 1882; Beibl. 7, 118.

D. Niven, Capacität eines durch zwei in einem Winkel sich schneidende sphärische Oberflächen begrenzten Conductors. Proc. London Math. Soc. 1880, Nr. 167 bis 169, p. 27; Beibl. 5, 445.

Mascart, Wechselwirkung zweier elektrischer Kugeln. Compt. rend. 98, 222, 1884; Beibl. 8, 392.

Croullebois, Gauss'sche Principien der Elektrostatik. Compt. rend. 94, 74, 1882; Beibl. 6, 245.

E. E. Blavier, Elektrostatische Capacität und Widerstand des Raumes zwischen zwei parallelen Kreiscylindern. Ann. Télégr. 1882; Beibl. 7, 611.

Volterra, Potentialtheorie. Ann. della R. Scuola Normale Sup. di Pisa 3, 205, 1883; Beibl. 8, 521.

J. Wallentin, Verhalten leitender und elektrischer Kugeln im homogenen elektrischen Felde. Wien 1884, 18 S. Sep.; Beibl. 9, 128.

E. Beltrami, Gebrauch krummliniger Coordinaten in der Theorie des Potentials und der Elektricität. Mem. della R. Acc. di Bologna [4] 6, 401, 1885; Beibl. 9, 585.

G. R. Dahlander, Elektrisches Potential. Oefvers. af kongl. Vetensk. Akad. Förhandlingar 41, 5, 1884; Beibl. 9, 742.

J. Nieuwenhuyzen und Kruseman, Potentialfunction des elektrischen Feldes in der Nähe einer geladenen Kugel bzw. sphärischen Hülle. Versl. en Mededeel. d. k. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Natuurk. [3] 2, 265, 1886. Phil. Mag. [5] 24, 38, 1887; Beibl. 10, 624; 11, 823.

Rudolf Besser, Inducirte Elektricität auf einen unbegrenzten elliptischen Cylinder. Zeitschr. f. Math. u. Phys. 30, 257, 305, 1885; Beibl. 10, 108, 183.

Häntzschel, Bemerkung hierzu. Ibid. 31, 54; Beibl. 10, 231.

G. Robin, Elektricität auf einer geschlossenen convexen Oberfläche. Compt. rend. 104, 1834, 1887; Beibl. 11, 787. — Durch feste Ladungen auf einer geschlossenen convexen Oberfläche inducirte Elektricität. Compt. rend. 106, 413, 1888; Beibl. 12, 482.

G. Adler, Energie und Zwangszustand im elektrostatischen Felde. Wien. Ber. [2] 89, 594, 1884; Beibl. 9, 42. — Anziehung eines Conductors in einem elektrischen Felde. Wien. Ber. [2] 96, 1037, 1305, 1887; Beibl. 11, 596. — Veränderung der Kraftwirkungen durch eine leitende Ebene. Wien. Akad. Anz. Nr. 17, 3. Juli 1888; auch Wien. Ber. [8] 99, 61, 1891; Beibl. 13, 86. — Gleichgewichtsverhältnisse von Conductoren und Arbeitsverhältnisse dabei. Wien. Ber. [2] 97, 90, 1888; Beibl. 13, 518; Wien. Anz. S. 14, 1888; Beibl. 13, 819. — Elektrost. Induction. Wien. Ber. [2] 98, 1889; Beibl. 14, 808.

A. Rosen, Vertheilung der Elektricität zwischen leitenden und nichtleitenden Kugeln, dielektrischen Hüllen und dielektrischen Medien. Univ. Arsskr. Lund 23, 1, 1887; Beibl. 11, 643.

H. O. Wend, Wirkung einer äusseren Masse in einer von zwei concentrischen Kugelflächen begrenzten Schale oder einer Kugel. Dissertation, Leipzig 1888; Beibl. 13, 519.

Gouy, Erhaltung der Elektricität und Thermodynamik, Compt. rend. 107, 329, 1888; Beibl. 13, 44. — Erhaltung der Elektricität und der Masse. J. de Phys. [4] 8, 227, 1889.

Riedel, Vertheilung auf der Reciprocitätsfläche eines Rotationsellipsoides. Jahresber. d. Nicolaigymn. in Leipzig, 1891.

Pfaundler, Niveaulinien. Zeitschr. f. phys.-chem. Unters. 4, 18, 1890; Beibl. 15, 114.

Einheit der Oberfläche aufgehäuften Elektricitäten sehr gross ist, so treten die Abstossungserscheinungen der Elektricitäten daselbst besonders stark hervor.

Wird einer elektrisirten Kugel eine abgeleitete Spitze in einer schlecht leitenden Flüssigkeit, z. B. Terpentinöl, gegenübergestellt, so bewegt sich die Flüssigkeit mit beschleunigter Geschwindigkeit an der Spitze entlang, geht zur Kugel hin und trifft mit dem von dieser kommenden Strome zusammen, wo sie seitwärts und zurück zur Spitze strömt u. s. f., so dass dadurch allmählich Elektricität von der Kugel zur Spitze durch „Convection“ übergeht. Dasselbe geschieht bei umgekehrter Verbindung ¹⁾).

Wir werden später nachweisen, dass ein Körper, an dessen Oberfläche an einer Stelle die elektrische Dichtigkeit und entsprechend das Potential aller Elektricitäten auf die dort auf der Flächeneinheit angehäufte Elektricität unterhalb einer bestimmten Grenze erhalten wird, seine Elektricität daselbst nur durch Zerstreuung an die Luft abgibt; sobald das Potential an dieser Stelle jene Grenze überschreitet, dagegen eine unter Lichterscheinung erfolgende plötzliche „Entladung“ derselben in grösseren Mengen stattfindet. Wird der Körper also mit einer constanten Elektricitätsquelle verbunden, so erfolgen je nach ihrer Ergiebigkeit die einzelnen Entladungen schneller oder langsamer auf einander. Bei dieser Ausstossung lösen sich sowohl glühende Theilchen des Körpers von jenen Stellen los, als auch die daselbst auf den Körper drückende, ihm gleichnamig elektrisirte, ebenfalls zum Leuchten gebrachte Luft von ihm fortgetrieben wird.

An den am stärksten gekrümmten Stellen der Oberfläche eines geladenen Körpers, also namentlich an Spitzen, ist bei zunehmender Ladung des Körpers zuerst die Grenze des Antriebes überschritten, wo die allmähliche Zerstreuung der Elektricität durch den plötzlichen Austritt ersetzt wird.

Es ist demnach unmöglich, einen mit einer Spitze an einer Stelle versehenen Conductor mit einer ebenso grossen Menge Elektricität zu laden, wie ohne dieselbe.

Czermak, Niveaulinien. Wien. Ber. [2^a] 99, 511, 1890; Beibl. 15, 216.

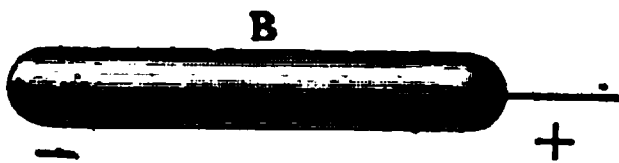
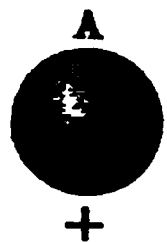
A. Maxwell, Elektrische Vertheilung auf zwei in einem Winkel π/n sich schneidenden sphärischen Oberflächen; auf zwei, drei und vier sich rechtwinklig schneidenden Kugeln. Treatise on Electr. [2] 1, 240 u. f. Vertheilung der Elektricität nahe dem Rande eines aus zwei ebenen Flächen gebildeten Conductors, auf Ellipsen, nahe den Kanten auf Platten, und Einfluss der Dicke. Capacität eines aus einer Kreisscheibe zwischen zwei unendlichen Ebenen gebildeten Condensators, einer Reihe ebener Flächen, die durch eine auf ihnen senkrechte Ebene geschnitten werden, eines durch eine ebene und eine gewellte Fläche abgegrenzten Raumes, einer einzelnen derartigen Rinne, auch einer kreisförmigen Rinne, eines Gitters von parallelen Drähten, Wirkung eines solchen auf einen äusseren Punkt (als Schutz gegen elektrische Influenz). Ibid. p. 262, 289. — Ferner Berechnungen in verschiedenen Lehrbüchern.

W. Thomson, Elektrische Schirmwirkung durch Gitter, Netze und durchlochte Scheiben. Electrician 26, 692, 722, 1891; Beibl. 15, 571, 573.

¹⁾ Perrot, Compt. rend. 60, 450, 1865.

Werden in einem Körper *B*, etwa einem Cylinder (Fig. 30), durch 112 Annäherung eines z. B. positiv elektrisirten Körpers, einer Kugel *A*, die Elektricitäten durch Influenz vertheilt, und bringt man an dem dem Körper *A* abgekehrten Ende von *B* eine Spitze an, so entweicht aus ihr

Fig. 30.



bei einer bestimmten Ladung der grösste Theil der daselbst angehäuften positiven Influenzelektricität zweiter Art; der

Körper *B* bleibt noch mit negativer Influenzelektricität (erster Art) geladen, auch wenn die Spitze und der Körper *A* entfernt werden. Wird die Spitze an der dem Körper *A* zugewandten Seite befestigt, so ist an ihr wiederum die durch Influenz erzeugte negative Elektricität besonders dicht; ebenso wird durch Rückwirkung derselben auf den influenzirenden Körper die Dichtigkeit der Elektricität an der ihm gegenüberliegenden Stelle besonders gesteigert, wodurch wiederum die Influenz auf der Spitze vermehrt wird. So ist das Potential auf die auf der Spitze aufgehäuften Elektricität schon bei einer relativ geringen Ladung des Körpers *A* so gross, dass ein Austritt aus derselben erfolgt. Die mit der negativen Influenzelektricität geladenen, von der Spitze ausströmenden Theilchen bewirken dann eine Ausgleichung derselben mit der positiven Elektricität des influenzirenden Körpers *A*, der mehr oder weniger entladen wird, während *B* überwiegend die positive Influenzelektricität behält. Diese Entladung findet so lange statt, bis unter den bei derselben obwaltenden Bedingungen (Dichtigkeit der Luft u. s. f.) der Antrieb nicht mehr genügt, eine Ausströmung der Elektricität zu bewirken.

Ist der Körper *B* abgeleitet, so entweicht die positive Influenzelektricität in *B* in den Erdboden, so dass scheinbar die Elektricität von *A* durch die Spitze direct abgeleitet wird.

Man sagt deshalb wohl ziemlich unpassend bei diesen Versuchen, die Spitze sauge die Elektricität des influenzirenden Körpers ein.

In ähnlicher Weise ladet sich z. B. auch das Goldblatt- oder Säulenelektroskop, dessen Metallstab oben an Stelle einer Kugel eine Spitze trägt, bei Annäherung eines elektrischen Körpers stärker als mit der Kugel, und zwar dauernd, während es mit der Kugel nach Entfernung des influenzirenden Körpers wieder ungeladen ist.

Bringt man an dem der Influenz von *A* ausgesetzten leitenden 113 Körper *B* dem Körper *A* gegenüber mehrere Spitzen an, so kann an den ihnen gegenüberliegenden Punkten von *A* die elektrische Dichtigkeit nicht mehr in dem Maasse steigen, wie bei einer Spitze, dieselben „saugen“ schwächer wie letztere die Elektricität des geladenen Körpers *A* auf.

Ist der Körper A ein Nichtleiter, auf dem sich die Elektricitäten nicht schnell verschieben, so wirken mehrere Spitzen, die den einzelnen Punkten desselben die Ladung entziehen, stärker als nur eine.

Ist die Spitze an dem influenzirenden oder influenzirten Körper von einer fast völlig geschlossenen Metallhülle umgeben, so ist die elektrische Dichtigkeit an ersterer Null, sie kann keinen Uebergang der Elektricität vermitteln, so z. B. wenn sie sich mehr oder weniger tief in einer ihr concentrischen Metallröhre befindet. Auch wenn sie in eine Ebonitscheibe gekittet ist, aus der sie gar nicht oder nur sehr wenig hervorragt, ist die Dichtigkeit an ihr wegen der veränderten Elektricitätsvertheilung geringer, sie giebt die Elektricität viel schwächer aus, als wenn sie frei in die Luft ragt¹⁾.

114 Aehnlich wie Spitzen wirken auch Körper, welche mit Flamme brennen und dabei leitende Gasmassen entwickeln. Wir werden dies indess erst bei dem elektrischen Verhalten der Gase behandeln.

115 Während sich in den §. 91 u. folgd. erwähnten und einigen anderen Fällen die Vertheilung der Elektricität auf mathematischem Wege berechnen lässt, ist dies in vielen anderen Fällen recht schwierig. Dann kann man für einzelne Gestalten die Vertheilung mehr oder weniger genau durch eine mehr graphische Methode ermitteln. Dieselbe stützt sich auf die zuerst von Faraday²⁾ eingeführte Vorstellung von magnetischen und elektrischen Kraftlinien.

Nach §. 81 muss im Gleichgewichtszustand das Potential auf die Einheit der Elektricität auf der Oberfläche eines leitenden Körpers constant, die letztere eine äquipotentielle oder Niveaufläche sein. — Legt man durch alle Punkte ausserhalb des Körpers, in denen das Potential denselben Werth hat, Flächen, so erhält man ein System von solchen Niveauflächen, welche man etwa für Werthe des Potentials construiren kann, die sich je um eine constante Grösse unterscheiden. Zieht man von der Oberfläche des Körpers aus Linien, welche auf dieser, sowie auf den anderen äquipotentiellen Flächen senkrecht stehen, so ist in der Richtung dieser Linien der Abfall des Potentials relativ am grössten. Zugleich entspricht derselbe der Kraft, welche ein Elektricitätstheilchen in ihrer Richtung antreibt. Man nennt diese Linien deshalb Kraftlinien.

Liegen nun durch die Peripherie eines in Punkt P auf einer Niveaufläche abgegrenzten Flächenelementes dA senkrecht zu allen Niveauflächen Kraftlinien, so ist der durch dieselben begrenzte Canal eine „Krafttröhre“. Die von einer elektrischen Masseneinheit auf das mit der

¹⁾ Vgl. u. A. Perrot, Compt. rend. 60, 180, 1865. Montigny, Compt. rend. 60, 412, 1865. — ²⁾ Faraday, Experimental Researches, Ser. XIX, XXVIII. Phil. Trans. 1852, 25. Phil. Mag. [4], III, 67. Proc. Roy. Institution 1852, 3. Jan. Pogg. Ann., Ergbd. 3, 535 u. a. a. O.

elektrischen Dichtigkeit Eins belegte Element dA senkrecht zu demselben ausgeübte Kraft ist FdA , wo F die auf die Einheit der Oberfläche wirkende Kraft ist, FdA der Zahl der durch dA hindurchgehenden Kraftlinien gleich ist. Wird durch P eine beliebige andere Fläche S gelegt, von der durch die Krafröhre das Element dS abgeschnitten wird, so ist die auf demselben senkrechte Componente der Kraft ebenfalls $F_n = FdA$. Sie ist also wieder der Zahl der durch dS hindurchgehenden Kraftlinien gleich, welche der Zahl der durch dA gehenden gleich ist. — Man bezeichnet diese Zahl auch mit dem Namen „Kraftfluss“.

Nach Gleichung 3, §. 81 ist, wenn Q eine elektrische Masse im Innern einer geschlossenen Oberfläche S ist, $\iint dV/dN \cdot dS = 4\pi Q$, wo dV/dN die auf die Einheit der Elektrizität in dS wirkende Kraft F_n ist. Die auf die ganze Fläche wirkende Kraft, bezw. die Zahl der die Fläche treffenden Kraftlinien, daher der durch sie hindurchgehende Kraftfluss, ist mithin $4\pi Q$, und wenn $Q = 1$ ist, gleich 4π .

Die Kraft an irgend einer Stelle des elektrischen Feldes ist also pro cm^2 gleich der Zahl der Kraftlinien daselbst multiplicirt mit 4π .

In einzelnen Fällen hat es keine Schwierigkeit, die Niveauflächen 116 und Kraftlinien zu construiren.

Die Niveauflächen einer Kugel sind der letzteren concentrische Kugelschalen, die Kraftlinien die durch dieselben gezogenen Radien. Eine kleine Kugel vom Querschnitt Eins, welche sich im Abstände D von dem Kugelmittelpunkte befindet, wird von einer M/D^2 proportionalen Anzahl Kraftlinien getroffen. Diesem Werth multiplicirt mit 4π entspricht die Kraft, welche auf die mit der Elektrizitätsmenge Eins geladene Kugel wirkt.

Häufig kann man die äquipotentiellen Flächen eines complicirteren 117 Systems elektrisirter Körper durch Uebereinanderlagerung der äquipotentiellen Flächen einfacher Systeme ableiten.

Sind z. B. A_1 und A_2 zwei sehr kleine mit den Elektrizitätsmengen e_1 und e_2 geladene Körper, so ist in den Abständen r_1 und r_2 von denselben das Potential bezw. $V_1 = e_1/r_1$ und $V_2 = e_2/r_2$. Ziehen wir für bestimmte Werthe von V_1 und V_2 äquipotentielle Kugelflächen um A_1 und A_2 , so ist in ihren Schnittpunkten das Potential $V_1 + V_2$; eine Fläche, welche diese Schnittpunkte verbindet, ist die äquipotentielle Fläche für das Potential $V_1 + V_2$ für beide Punkte zusammen. Nach Festlegung dieser Flächen kann man die auf ihnen senkrechten Kraftlinien ziehen.

Ein Körper von der Gestalt einer der Aequipotentialflächen, geladen auf das ihr entsprechende Potential, würde an die Stelle der von ihm umgebenen Kugel, oder, wenn er beide Kugeln umgiebt, an Stelle beider treten können, ohne dass dabei die Verhältnisse der „elektrischen Felder“ sich ändern. Die Zahl der je die Einheit der Oberfläche des Körpers an verschiedenen Stellen schneidenden Kraft-

linien giebt für diese Fläche die Elektricitätsmenge oder Dichtigkeit dasselbst an.

Man kann auf diese Weise für die von den Aequipotentialflächen begrenzten Körper die elektrische Vertheilung bestimmen und dabei durch Annahme mehrerer Punkte von verschiedenen elektrischen Ladungen die Flächen mannigfach variiren.

Auch ist man im Stande, mittelst dieser Methode die Aenderungen des elektrischen Feldes zu verzeichnen, wenn ein durch Vertheilung elektrisirbarer Körper in dasselbe gebracht wird. In diesem Falle müssen die Flächen gleichen Potentials aufgesucht werden, welche den influenzirenden Körpern und den durch sie vertheilten Elektricitäten entsprechen, und senkrecht dazu von den verschiedenen Körpern die Kraftlinien gezogen werden. Indem solche jetzt auch von der Oberfläche des influenzirten Körpers ausgehen, bezw. von den influenzirenden Körpern zu ihm hinlaufen, steigert sich ihre Zahl im Verhältniss zu der Zahl dasselbst vor seiner Anwesenheit. Man spricht deshalb von einer hierbei erfolgenden „Concentration der Kraftlinien“. Da die auf den influenzirten Körper wirkenden Kräfte der Zahl der ihn treffenden Kraftlinien entspricht, so kann man auf diese Weise auch diese Kräfte übersichtlich beurtheilen.

Wir werden in den späteren Capiteln des Werkes die speciellere Bedeutung der Kraftlinien unter Annahme eines besonderen Verhaltens des zwischen den Körpern befindlichen Mediums ausführlich betrachten, namentlich auch in magnetischer Beziehung.

118 Man kann die Kraftlinien auch bildlich darstellen.

Durch ein sehr feines Metallsieb werden 2 bis 3 mm lang geschnittene Hanffasern auf eine Glasplatte gestreut, und darauf zwei gleichnamige oder ungleichnamige, mit den Polen der Influenzmaschine verbundene Elektroden gestellt, während die Ränder der Glasplatte mit zur Erde abgeleiteten Stanniolblättern belegt sind ¹⁾. Oder man bedeckt die Oberfläche von sehr trockenem Terpentinöl oder Benzol mit krystallisirtem schwefelsauren Chinin und verbindet die Flüssigkeit einerseits mit einer Elektrisirmaschine, andererseits mit der Erde ²⁾. Auch kann man die Enden der Leitungsdrähte in ein flaches Gefäss senken, worin in Oel feine Korkfeilstücke schwimmen. Man erhält dann ähnliche Figuren, wie die durch Eisenfeile zwischen Magnetpolen gebildeten.

4. Ansammlungsapparate.

119 Ist ein System von z. B. positiv elektrischen Massen $+m$, zunächst in Luft, von einer geschlossenen leitenden Hülle umgeben, so ladet sich

¹⁾ Perrin, Bullet. de la Soc. intern. des Electr. 6, 83, 1889; Beibl. 13, 521. — Chapmann, Lumière électr. 33, 297, 1889; Beibl. 13, 957.

deren innere Fläche mit einer Quantität negativer Elektricität $-m_1$, ihre äussere mit $m_2 = +m_1$. Legt man zwischen die beiden Oberflächen der Hülle eine die innere Oberfläche umschliessende Fläche, so ist in jedem Punkte P derselben, wenn ihre Normale daselbst N ist, da in ihrem Inneren beim Gleichgewichtszustande der Elektricitäten das Potential constant sein muss, $dV/dN = 0$. Nach §. 81, Gleichung 4 ist also die gesammte von ihr umschlossene freie Elektricitätsmenge $Q = m - m_1 = 0$. Die durch die inneren elektrischen Massen m auf der Hülle vertheilten Elektricitätsmengen $\pm m_1$ sind also ebenso gross, wie die Menge der vertheilenden.

Auf der äusseren Fläche der Hülle verbreitet sich dann die Elektricität $+m_2 = m$, wie wenn sie allein vorhanden wäre, so dass die Oberfläche für sich allein eine Niveaufäche ist. Die Potentiale der Massen m , m_1 und m_2 auf einen Punkt P der im Innern der Hülle verlaufenden Fläche sind zusammen constant. Die so gefundene Vertheilung ist nach §. 90 allgemein gültig.

Die Vertheilung der Elektricität $+m_2 = m$ auf der äusseren Fläche der Hülle ist hiernach von der Lage der Massen m im Inneren unabhängig.

Dieses Resultat hat Faraday¹⁾ durch folgenden Versuch experimentell bewiesen. 120

Ein Blechgefäss A , Fig. 31, welches auf isolirenden Schellack- oder Glasfüssen steht, ist mit einem an einem Glasstiel befestigten Deckel

Fig. 31.

versehen, an welchem innerhalb einige Haken angebracht sind. Das Gefäss steht durch eine frei in der Luft schwebende Metallschnur mit einem Elektroskop in Verbindung. Hängt man eine elektrisirte Metallkugel an einem Seidenfaden im Inneren des Gefässes auf, so zeigt das Elektroskop einen Ausschlag. Derselbe bleibt ungeändert, wenn man die Kugel etwa durch Neigen des Gefässes an verschiedene Stellen desselben bringt, ja auch wenn man das Gefäss so stark neigt,

dass die Kugel die Wand berührt und ihre Elektricität auf das Gefäss selbst überträgt.

Hat man also z. B. eine Metallkugel durch Verbindung mit dem einen Pol einer am anderen Pol abgeleiteten galvanischen Säule mit einer 121

¹⁾ Faraday, Phil. Mag. [3] 22, 200, 1832. Pogg. Ann. 58, 603, 1843.
Wiedemann, Elektricität. I.

bestimmten bekannten Elektricitätsmenge (auf ein bestimmtes Potential) geladen und den Ausschlag des mit dem Gefäss verbundenen Elektroskops beim Hineinhängen der Kugel in das Gefäss beobachtet und vergleicht damit den Ausschlag durch einen in das Gefäss gebrachten geriebenen Körper, sei er ein Leiter oder ein Isolator, so kann man die auf demselben erzeugte Elektricitätsmenge bestimmen.

122 Hängt man in das Gefäss den einen oder anderen von zwei an einander geriebenen isolirten Körpern (ein Stück Schellack, ein Seidenkissen¹⁾), so ist in beiden Fällen der Ausschlag des Elektroskops der gleiche, aber mit entgegengesetzten Elektricitäten. Hängt man beide Körper getrennt von einander hinein, so zeigt das Elektroskop keinen Ausschlag. Dies beweist, dass die Körper sich bei der Reibung an einander mit gleichen Quantitäten positiver und negativer Elektricität laden.

123 Setzt man mehrere (vier) geschlossene conaxiale Metallcylinder in einander, welche durch zwischengelegte Schellackstäbchen von einander getrennt sind, und bringt in den innersten einen etwa mit der Elektricitätsmenge $+m$ geladenen isolirten Körper, z. B. eine an einem Seidenfaden hängende elektrisirte Metallkugel, so divergirt ebenfalls ein mit dem äussersten verbundenes Elektroskop wie bei unmittelbarer Berührung der Kugel mit dem äusseren Cylinder, indem der Reihe nach auf den inneren und äusseren Oberflächen der Cylinder die Elektricitätsmengen $\mp m$ vertheilt werden u. s. f.

124 Ist durch einen mit der Elektricitätsmenge $+m$ geladenen Körper A ein ihn ganz umhüllender Körper B durch Influenz innen und aussen mit den Elektricitätsmengen $\mp m$ geladen, und führen wir dem Körper B beliebige Elektricitätsmengen von aussen zu, so vertheilen sie sich nach demselben Gesetze auf seiner äusseren Fläche, wie die schon daselbst vorhandene Menge $+m$, so dass auch für sie im Inneren das Potential constant ist; sie ändern also die Vertheilung innerhalb nicht; das Potential in A und B nimmt um gleichviel zu, die Differenz der Potentiale in beiden bleibt dieselbe. Ist die zugeführte Elektricitätsmenge gleich und entgegengesetzt der auf der Oberfläche von B vorhandenen $+m$, so wird dieselbe unelektrisch, das Potential im Inneren von B wird Null. Ganz dasselbe wird erreicht, wenn der Körper B durch Ableitung zur Erde entladen wird und dabei keine Elektricitätserrregung aufträte.

Dann wirkt die Elektricitätsmenge $+m$ auf A gleich und entgegengesetzt der auf der Innenfläche von B zurückgebliebenen Elektricitätsmenge $-m$. Beide zusammen wirken nicht nach aussen.

¹⁾ Righi. N. Cimento 9, 141, 1873.

Ersetzt man die Elektrizität $-m$ auf der Innenfläche von B durch eine ganz gleich vertheilte Elektrizitätsmenge $+m$, so wirkt sie aussen, wie dieselbe Elektrizitätsmenge auf A .

Werden zwei Körper durch irgend einen Elektrizität erzeugenden 125
Apparat, z. B. durch Verbindung mit den Polen einer galvanischen Säule, so geladen, dass die Potentiale in ihnen auf die Elektrizitätseinheit einen bestimmten Werth erreichen, so sagt man, der Apparat habe eine gewisse, der Differenz der Potentiale gleiche elektromotorische Kraft.

Dieser Name ist davon abgeleitet, dass, wenn an zwei um die Länge dx entfernten Stellen eines Leiters die Potentiale V und $V + (dV/dx)dx$ sind, zunächst die Kraft, welche die Masseneinheit der Elektrizität an den zwischen diesen Stellen liegenden Punkten antreibt, gleich $-dV/dx$ ist. Diese Kraft bezeichnet man mit dem Namen elektrische Scheidungskraft, da, wenn der Leiter unelektrisch ist, durch sie die Nullelektrizität in ihm in positive und negative Elektrizität zerlegt wird.

Die elektromotorische Kraft selbst, $-dV/dx \cdot dx$, entspricht dann der bei der Scheidung und Verschiebung der Elektrizitäten Eins bis auf den Abstand dx verbrauchten Arbeit.

Mit dem Namen Spannung pflegt man das Potential der Elektri- 126
citäten auf die Elektrizitätseinheit an einer Stelle eines Körpers, mit dem Namen Spannungsdifferenz an zwei Stellen die der elektromotorischen Kraft zwischen ihnen gleiche Differenz der Potentiale daselbst zu bezeichnen.

Indess wird diese Definition durchaus nicht scharf festgehalten. Häufig wird unter Spannung an einer Stelle auch die Dichtigkeit der daselbst aufgehäuften Elektrizität, unter Spannungsdifferenz die Differenz der Dichtigkeiten an zwei Stellen verstanden. Sind gleich gestaltete und gleich grosse Körper mit verschiedenen Elektrizitätsmengen geladen, so ist in der That das Potential, bezw. die elektromotorische Kraft in der Richtung der Normalen auf deren Oberfläche den Dichtigkeiten an correspondirenden Punkten proportional.

Auch bezeichnet man wohl als Spannung (*tension*) den Antrieb dV/dN , den die Einheit der Elektrizität an einer Stelle der Oberfläche eines Körpers in der Richtung der Normale N erfährt¹⁾.

Ladung nennt man meist die in einem Körper oder an einer bestimmten Stelle seiner Oberfläche aufgehäuften Elektrizitätsmenge.

Als Capacität eines mit Elektrizität geladenen Leiters A , welcher 127
sich eventuell auch in der Nähe eines ihm benachbarten, bezw. umhüllenden, von ihm influenzirten Leiters B befinden kann, bezeichnet man

¹⁾ Maxwell, Treatise of Electr. 1, 47, 1873. 2. ed. 1, 49, 1881.

diejenige Elektricitätsmenge E , welche erforderlich ist, um das Potential der Elektricitäten im Inneren des Leiters A auf den Werth Eins zu bringen, während in dem umgebenden Körper das Potential Null ist (s. §. 80). (Als Einheiten der Elektricitätsmengen und Längen dienen die §. 70 erwähnten.)

Ist also das Potential in A gleich V , die zur Erzeugung desselben erforderliche Elektricitätsmenge Q , die Capacität gleich C , so ist $Q = CV$, also

$$C = Q/V.$$

Da eine Vermehrung des Potentials durch Zuführung von freier Elektricität zu den umgebenden Körpern die Körper A und B gleichmässig betrifft, ohne eine Aenderung der Elektricitätsmenge in A zu bewirken, so ist die Capacität von A auch der Elektricitätsmenge in A gleich, welche zwischen A und den umgebenden Körpern B die Potentialdifferenz $V_a - V_b$ gleich Eins erzeugt.

- 128 Ist der benachbarte oder umhüllende Körper B abgeleitet, so vermindert sich das durch die Elektricität $+m$ von A allein in A erzeugte Potential in Folge der in B durch Influenz erzeugten entgegengesetzten Elektricität $-m$ um so weniger, die Capacität von A ist um so kleiner, je weiter der umhüllende Körper B von A entfernt ist. Ist derselbe unendlich weit entfernt, so verhält sich A wie ohne Hülle, wir bedürfen einer geringeren Elektricitätsmenge, um ihn auf gleiches Potential zu laden, wie mit der Hülle. Als Capacität eines im freien Raume befindlichen elektrisirten Körpers kann man danach die Elektricitätsmenge definiren, mit welcher er zu laden ist, um das Potential Eins in ihm zu erzeugen.

Wegen der Vergrößerung der zur Erzeugung eines bestimmten Potentials in einem Körper erforderlichen Elektricitätsmenge durch Umgebung mit einem anderen nennt man derartige Systeme von Körpern *Ansammlungsapparate* oder *Condensatoren*¹⁾.

Das Verhältniss der Capacität eines von abgeleiteten Leitern umgebenen elektrisirten Körpers zur Capacität desselben Körpers im freien Raume bezeichnet man mit dem Namen der *Verstärkungszahl* oder der *condensirenden Kraft*²⁾ des betreffenden Condensators.

Wird hierbei nur der eine Körper (z. B. eine isolirte Metallplatte) geladen, der andere (eine zweite parallele Metallplatte) ihm unelektrisch gegenüber gestellt, etwa zur Erde abgeleitet, so bezeichnet man den

¹⁾ Der Name Accumulator (Maxwell) wird für gewisse galvanische Elemente, die ihre elektromotorische Kraft durch hindurchgeleitete Ströme erhalten, gebraucht, sollte also hier nicht verwendet werden.

²⁾ *Gaugain* bezeichnet als condensirende Kraft das Verhältniss der Ladungen in A durch eine constante Elektricitätsquelle einmal bei Ableitung und dann bei Isolation von B , wobei B an seiner Stelle verbleibt. Da hierbei in dem isolirten Körper B eine Vertheilung der Elektricitäten eintritt, die auf A zurückwirkt, ist diese Definition mit der gewöhnlichen nicht identisch.

ersteren als Collector (Collectorplatte), den letzteren als Condensator (Condensatorplatte).

Die Capacität ist von den Dimensionen und der Gestalt der Körper 129 abhängig. Da das Potential der Elektricitäten zweier Punkte aufeinander umgekehrt proportional der Entfernung zwischen beiden ist, so sind die Capacitäten ähnlicher Leitersysteme proportional den homologen Dimensionen derselben.

Sie ist ferner abhängig von dem Zwischenmedium zwischen den Körpern, dessen Einfluss wir bisher vernachlässigt haben.

Es werde z. B. ein Condensator aus zwei einander parallelen kreisförmigen Metallplatten gebildet, deren eine zur Erde abgeleitet ist, deren andere isolirte mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten galvanischen Säule verbunden und dadurch auf ein bestimmtes Potential gebracht ist. Messen wir nach Loslösung von der Säule und Entfernung der abgeleiteten Platte die Elektricitätsmenge auf der isolirten Platte, einmal während sich zwischen den Platten Luft befindet, das andere Mal, während sie durch eine Glasplatte von einander getrennt sind, so enthält die isolirte Platte im letzteren Falle eine etwa 1,8 mal grössere Elektricitätsmenge.

Wir bezeichnen ein derartiges Zwischenmedium als Dielektricum und als Dielektricitätsconstante oder specifische Inductionscapacität die Zahl, welche angiebt, eine wie viel mal grössere Elektricitätsmenge zur Ladung eines Condensators mit einem bestimmten Zwischenmedium auf ein bestimmtes Potential (z. B. Eins) erforderlich ist, als bei Trennung derselben durch Luft.

Die Dielektricitätsconstante der Luft wird also gleich Eins gesetzt. Es wird danach angenommen, dass die Vertheilung nie ohne Zwischenmedium durch reine Fernwirkung vor sich geht. — Ist die Dielektricitätsconstante des Zwischenmediums D , so sind also die Capacitäten des nur Luft enthaltenden Condensators mit D zu multipliciren.

In einer Reihe von Fällen lässt sich die Capacität verschieden gestalteter Condensatoren und die Dichtigkeit der Elektricität auf ihrer Oberfläche berechnen. 130

Im Abstände e von einander seien zunächst in der Luft zwei unendlich grosse, parallele, leitende Platten aufgestellt, die, abgesehen von ihren Rändern, welche wir vernachlässigen, gleichförmig mit Elektricitätsmengen geladen seien, so dass die Dichtigkeiten an ihrer Oberfläche σ_1 und σ_2 , die Potentiale in ihnen V_1 und V_2 sind.

Steht in einem rechtwinkligen Coordinatensystem die Z -Axe senkrecht auf den Platten, so ist für einen Punkt z zwischen den Platten, da für alle Werthe x und y dieselben Bedingungen gelten:

$$\Delta^2 V = \frac{d^2 V}{dz^2} = 0, \text{ d. h. } V = C_1 + C_2 z,$$

wo C_1 und C_2 constant sind. Für $z = 0$ und $z = e$ ist bezw. $V = V_1$ und $V = V_2$, also $C_1 = V_1$, $C_2 = (V_2 - V_1) e$, daher

$$V = V_1 + \frac{V_2 - V_1}{e} z.$$

Die Resultante R der auf die Einheit der Elektrizitätsmenge auf Punkt z wirkenden Kräfte ist überall senkrecht zu den Platten und constant gleich

$$1) \quad R = - \frac{dV}{dz} = - \frac{V_2 - V_1}{e}.$$

Im Inneren der Platten ist $R = 0$. Da sich beim Durchgang durch die Oberfläche die Resultante um $\pm 4\pi\sigma$ ändert, so ist auf derselben $R = 4\pi\sigma_1 = -4\pi\sigma_2$, also

$$2) \quad \sigma_1 = \frac{V_1 - V_2}{4\pi e}; \quad \sigma_2 = \frac{V_2 - V_1}{4\pi e}.$$

also

$$\sigma_1 = -\sigma_2.$$

Die Elektrizitätsmengen Q_1 und Q_2 auf einem Flächenstück S der beiden Platten sind demnach

$$3) \quad Q_1 = S\sigma_1 = S \frac{V_1 - V_2}{4\pi e}; \quad Q_2 = S\sigma_2 = S \frac{V_2 - V_1}{4\pi e},$$

und die das Stück S in der Richtung des Abstandes der Platten antreibende Kraft (vgl. §. 81)

$$4) \quad (R) = 2\pi S\sigma^2 = \frac{S}{8\pi} \frac{(V_2 - V_1)^2}{e^2} = \frac{2\pi}{S} Q^2.$$

Die Capacität des Plattenstücks S ist daher

$$5) \quad C = \frac{S}{4\pi e}$$

und dieselbe für die Flächeneinheit

$$6) \quad C_0 = \frac{1}{4\pi e}.$$

Ist die Dielektricitätsconstante D , so wird

$$7) \quad C_D = \frac{SD}{4\pi e}$$

und

$$8) \quad C_{0D} = \frac{D}{4\pi e}.$$

131 Beispielsweise wollen wir den Druck, welcher nach Formel 4) zwei Platten von 1 qcm Oberfläche in Luft gegen einander presst, für den Fall berechnen, dass die eine abgeleitet, die andere auf das Potential 30 gebracht sei (vgl. §. 83). Der Abstand der Platten sei $e = 0,2$ cm. Dann

ist in absolutem Maasse $(R) = 30^2 / (0,2^2 \cdot 8 \cdot \pi)$ und in Grammen gleich $30^2 / (0,2^2 \cdot 8 \cdot \pi \cdot 981)$, d. h. gleich 0,913 grm. pro Quadratcentimeter.

Befindet sich zwischen den Belegungen Glas, wodurch sich die Capacität auf das 1,8fache vermehrt, so wird der Druck gleich 1,643 grm. pro Quadratcentimeter, welcher sich zu dem etwa 1 kg betragenden Druck der Atmosphäre addirt¹⁾.

Ferner sei eine Kugel vom Radius r_1 von einer ihr concentrischen Kugelschale vom Radius r_2 umgeben. 132

Die elektrischen Dichtigkeiten auf beiden seien σ_1 und σ_2 , die Elektricitätsmengen Q_1 und Q_2 , die Potentiale in ihnen V_1 und V_2 und der Abstand eines Punktes zwischen den Schalen vom Mittelpunkte r . Dann ist das Potential zwischen den Kugelschalen nur von r abhängig und die Gleichung $\Delta^2 V = 0$ geht für jenen Punkt über in

$$\Delta^2 V = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial V}{\partial r} = 0; \text{ d. h. } V = C_1 + \frac{C_2}{r},$$

wo die Constanten C_1 und C_2 sich dadurch bestimmen, dass für $r = r_1$ und r_2 bezw. $V = V_1$ und V_2 wird. So ist

$$V = \frac{V_1 r_2 - V_2 r_1}{r_2 - r_1} + \frac{V_1 - V_2}{-r_1} \frac{r_1 r_2}{r}$$

und

$$\sigma_1 = \frac{r_2}{4\pi r_1} \frac{V_2 - V_1}{r_2 - r_1}, \quad \sigma_2 = \frac{r_1}{4\pi r_2} \frac{V_1 - V_2}{r_2 - r_1} \quad \dots \quad 2) ^2)$$

daher die Gesamtladungen

$$Q_1 = -Q_2 = 4\pi r_1^2 \sigma_1 = 4\pi r_2^2 \sigma_2 = \frac{V_1 - V_2}{r_2 - r_1} r_1 r_2 \quad \dots \quad 3)$$

Ist $V_2 = 0$, also die äussere Schale abgeleitet, so wird

$$Q_1 = -Q_2 = V_1 \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}.$$

Die Capacität des aus der Kugel und der Schale gebildeten Systems ist (für $V_1 - V_2 = 1$):

$$C = \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \quad \dots \quad 5)$$

Ist der Abstand der Kugelflächen $r_2 - r_1 = e$, so ist

$$C = \frac{r_1 (r_1 + e)}{e},$$

also wenn e sehr klein ist,

$$C_1 = \frac{r_1^2}{e}$$

¹⁾ Vergl. hierüber u. A. Maxwell, Treatise, 1. Aufl., 1, 150 u. f., 1873; 2. Aufl. 1, 172, 1881. — ²⁾ Die Nummern entsprechen denen in §. 130.

und die Dichtigkeit der Elektrizität auf der Einheit der Oberfläche der Kugel r_1 bei der Einheit der Potentialdifferenz

$$\sigma_0 = \frac{1}{4\pi e}.$$

Ist e sehr gross gegen r_1 , so wird

$$C_{II} = r_1.$$

Dies ist derselbe Werth, den wir für die Capacität einer frei im Raume befindlichen Kugel bereits §. 82 gefunden haben.

Die Verstärkungszahl des Condensators ist demnach

$$\frac{C}{C_{II}} = \frac{r_2}{r_2 - r_1}.$$

Ist das Dielektricum nicht Luft, sondern hat es die Dielektricitätsconstante D , so sind in obigen Formeln

$$C = D \frac{r_1(r_1 + e)}{e}; \quad C_I = D \frac{r_1^2}{e}; \quad C/C_{II} = \frac{r_2}{r_2 - r_1}.$$

Wie bei ebenen Condensatoren ergibt sich hier, wenn $V_1 = 0$ ist, der Druck R_1 und R_2 gegen die innere und äussere Fläche für die Oberflächeneinheit mit Fortlassung der höheren Glieder

$$R_1 = \frac{V^2}{8e^2\pi}; \quad R_2 = \frac{V^2}{8e^2\pi} \left(1 - \frac{4e}{r_1}\right).$$

Ist die äussere Kugelschale z. B. eine Blechkugel, nicht nur im Inneren durch eine Kugel vom Radius r_2 , sondern auch ausserhalb durch eine Kugel vom Radius r_3 begrenzt, so dass die Blechdicke $r_3 - r_2$ ist, so ist die Ladung ihrer äusseren Fläche gleich $V_2 r_3$, also ihre Gesamtladung

$$Q_2 + Q_1 = (V_2 - V_1) \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} + V_2 r_3.$$

Das Potential in der inneren Kugel ändert sich dadurch nicht. Besteht auch die innere Kugelschale aus einem dickeren Blech, so ist auf seiner inneren Fläche keine freie Elektrizität vorhanden ¹⁾.

- 133 Sind endlich zwei unendlich lange conaxiale Cylinderflächen von den Radien r_1 und r_2 auf die Dichtigkeiten σ_1 und σ_2 und auf den Längen l mit den Elektrizitätsmengen Q_1 und Q_2 auf die Potentiale V_1 und V_2 geladen, so ist das Potential auf einen Punkt im Abstände r von der Axe allein von r abhängig. Daher ist

$$\Delta^2 V = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} = 0, \text{ d. h. } V = C_1 + C_2 \log r.$$

¹⁾ Vgl. auch Grinwis, Versl. en Mededeelingen. Amsterdam [3], 5, p. 349, 1889. Beibl. 14, 633.

Für $r = r_1$ bzw. r_2 wird $V = V_1$ bzw. V_2 , also ist

$$V = \frac{V_1 \log \frac{r_2}{r} + V_2 \log \frac{r}{r_1}}{\log \frac{r_2}{r_1}}.$$

Die Dichtigkeiten der Elektricitäten auf beiden Flächen sind

$$\sigma_1 = \frac{1}{4\pi} \frac{V_1 - V_2}{r_1 \log \frac{r_2}{r_1}}; \quad \sigma_2 = - \frac{1}{4\pi} \frac{V_1 - V_2}{r_2 \log \frac{r_2}{r_1}}$$

und die Ladungen auf den Längen l

$$Q_1 = - Q_2 = 2\pi r_1 l \sigma_1 = - 2\pi r_2 l \sigma_2 = \frac{1}{2} \frac{V_1 - V_2}{\log \frac{r_2}{r_1}} l.$$

Die Capacität für die Länge l ist ($V_1 - V_2 = 1$):

$$C_0 = \frac{1}{2} \frac{l}{\log \frac{r_2}{r_1}}.$$

Ist der Abstand der Cylinderflächen $r_2 - r_1 = e$ nur klein, so wird

$$\sigma_0 = \frac{1}{4\pi e} (V_1 - V_2) \left(1 + \frac{e}{2r_1}\right) \text{ und } C = \frac{r_1}{e} l \left(1 + \frac{e}{2r_1}\right).$$

Für die Potentialdifferenz Eins wird die Dichtigkeit

$$\sigma_0 = \frac{1}{4\pi e} \left(1 + \frac{e}{2r_1}\right) \text{ oder annähernd } \frac{1}{4\pi e}.$$

Dies ist derselbe Werth, wie bei einem aus zwei ebenen Platten oder zwei concentrischen Kugelschalen gebildeten Condensator.

Ein Cylinder von der Länge l und dem Radius r_1 für sich, der mit der Elektricitätsmenge Q geladen ist, hat das Potential V (indem man dasselbe zunächst für einen der Axe parallelen Streifen berechnet) und die Capacitätsconstante C_0

$$V = \frac{2Q}{l} \log \frac{1}{r_1}; \quad C_0 = \frac{1}{2} \frac{l}{\log \frac{1}{r_1}}$$

und die Verstärkungszahl ist:

$$\frac{C}{C_0} = \log \frac{1}{r_1} / \log \frac{r_2}{r_1}.$$

Bestehen die Condensatoren aus zwei excentrisch in einander gestellten Cylindern von den Radien r_1 und r_2 , wo $r_2 > r_1$, deren Axen im Abstände d von einander liegen, so ist die Capacität für eine Länge l

$$C = \frac{l}{2} \left(\log \frac{r_2}{r_1} \frac{(r_2^2 - r_1^2 - d^2 + 2da)}{(r_2^2 - r_1^2 + d^2 + 2da)} \right)^{-1},$$

wo a durch die Gleichungen

$$\sqrt{r_1^2 + a^2} = \frac{r_2^2 - r_1^2 - d^2}{2d} \quad \text{oder} \quad \sqrt{r_2^2 + a^2} = \frac{r_2^2 - r_1^2 + d^2}{2d} \quad 1)$$

gegeben ist. Annähernd ist auch

$$C = l \left(2 \log \frac{r_2^2 - d^2}{r_1 r_2} \right)^{-1} \quad 2).$$

Setzt man $r_2 = d + \delta$, wo also δ der kleinste Abstand der Axe des engeren Cylinders von der Oberfläche des grösseren ist, und lässt r_2 bis ins Unendliche wachsen, so erhält man die Capacität eines Cylinders vom Radius r_1 , der im Abstände δ von einer unendlichen Ebene ausgespannt ist, wie z. B. eines Telegraphendrahtes, gleich

$$C = l \left(2 \log \frac{2\delta}{r_1} \right)^{-1}.$$

Auch hier sind die Formeln für C eventuell mit der Dielektricitätsconstante D zu multipliciren.

- 135 Allgemeiner lässt sich die elektrische Dichtigkeit auf einem Condensator, der aus zwei parallelen, durch einen Nichtleiter getrennten leitenden Flächen C_1 und C_2 besteht, zuerst auf den einander zugekehrten Seiten derselben, in folgender Weise ableiten¹⁾. Eine auf beiden Flächen errichtete Normale, welche mit der Richtung der Z -Axe zusammenfalle, schneide dieselben in den Punkten P_1 und P_2 ; der Abstand der Flächen auf derselben sei e , das Potential auf die Elektrizitätseinheit in beiden V_1 und V_2 . Dann ist, wenn man vom Punkte P_1 ausgeht,

$$V_2 = V_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_1 e + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_1 \frac{e^2}{1 \cdot 2} \cdot \cdot \cdot \quad 1)$$

wo die mit dem Index Eins bezeichneten Werthe der Differentialquotienten nur für geringe Entfernungen von C_1 gelten.

Schreitet man von P_1 aus zu einem unendlich nahen, in der XZ -Ebene gelegenen Punkt der Fläche C_1 fort, dessen Coordinaten dx und dz sind, so ist das Potential daselbst wiederum V_1 , also die Aenderung desselben (mit Fortlassung der Indices):

$$dV = \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial z} dz + \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \frac{dx^2}{2} + \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} dx dz + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{dz^2}{2} = 0 \quad 2)$$

Ist R_1 der Krümmungsradius der Fläche C_1 in der XZ -Ebene, so folgt aus bekannten Sätzen, je nachdem C_1 gegen C_2 hin convex oder concav ist, $dz = \mp \frac{1}{2} R_1 dz^2 + \dots$, also bei Einführung in Gleichung 2)

$$\frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \mp \frac{1}{R_1} \frac{\partial V}{\partial z} \right) dx^2 + \dots = 0.$$

¹⁾ Blavier, Journ. d. phys. 3, 115, 151, 1875. — ²⁾ W. Thomson, Phil. Mag. [4] 11, 158, 1856. — ³⁾ Clausius, Mechan. Wärmetheorie, 2. Mechanische Behandlung der Elektrizität, S. 39. Braunschweig 1879.

Diese Gleichung muss für beliebige Werthe von dx gelten, also müssen die Coëfficienten von dx und dx^2 Null sein, d. h.

$$\frac{\partial V}{\partial x} = 0 \text{ und } \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \pm \frac{1}{R_1} \frac{\partial V}{\partial z}$$

sein.

In gleicher Weise ergibt sich, wenn der Krümmungsradius in P_1 in der YZ -Ebene R_1^1 ist:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \pm \frac{1}{R_1^1} \frac{\partial V}{\partial z}.$$

Führt man diese Werthe in die für den Zwischenraum zwischen C_1 und C_2 geltende Gleichung $\Delta^2 V = 0$ ein, setzt den dabei erhaltenen Werth $\partial^2 V / \partial z^2$ in die Gleichung 1 ein, und beachtet, dass $\partial V / \partial z_1 = -4\pi\sigma_1$ ist, wenn σ_1 die elektrische Dichtigkeit im Punkte P_1 bezeichnet, so wird bei der Entwicklung der Werthe $(1/R \mp 1/R_1)^{-1}$ nach Potenzen unter Fortlassung der höheren Glieder

$$\sigma_1 = \frac{V_1 - V_2}{4\pi e} \left(1 + \frac{e}{2} \left(\pm \frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_1^1} \right) \right)^{-1}.$$

Gehen wir in gleicher Weise von dem Punkte P_2 auf Fläche C_2 aus, woselbst die Dichtigkeit σ_2 , die Krümmungsradien R_2 und R_1 seien, so wird ebenso

$$\sigma_2 = \frac{V_2 - V_1}{4\pi e} \left(1 + \frac{e}{2} \left(\pm \frac{1}{R_2} \pm \frac{1}{R_1^1} \right) \right)^{-1}.$$

Sind die Krümmungsradien $R_1 = R_2$ und $R_2 = R_2^1$, so sind die Flächen Kugelflächen; die Gleichungen reduciren sich auf die §. 132 erhaltenen.

Ist der eine Krümmungsradius $R_1^1 = R_2^1 = \infty$, so sind die Flächen Cylinderflächen, die Gleichungen fallen mit denen des §. 133 zusammen. Sind die Krümmungsradien alle unendlich, so erhält man die für ebene Flächen gültigen Gleichungen des §. 130.

Liegen die Flächen sehr nahe an einander, so dass die Krümmungsradien R_1 und R_2 , sowie R_2^1 und R_1^1 nahezu gleich sind, aber nach entgegengesetzten Richtungen liegen, so ist.

$$\sigma = -\sigma_2 \left(1 + e \left(\pm \frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_1^1} \right) \right).$$

Schneiden die auf den Rändern eines Flächenelementes dS_1 von C_1 errichteten Normalen auf C_2 ein Flächenelement dS_2 ab, so ist

$$dS_2 = dS_1 \left(1 + e \left(\pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R_1^1} \right) \right), \text{ also } \sigma_2 dS_2 = \sigma_1 dS_1.$$

Die auf correspondirenden Stellen der Flächen angehäuften Electricitätsmengen sind also bei Vernachlässigung der höheren Glieder nahezu gleich.

Die auf den einander abgekehrten Seiten der Flächen angehäuften freien Ladungen sind in jedem einzelnen Fall besonders in Betracht zu ziehen, wie bei dem Hohlkugelcondensator §. 132.

- 137 Ist ein aus zwei kreisförmigen Platten gebildeter Condensator gegeben, ist der Radius der Platten a , ihr Abstand e , sind dieselben zunächst mit gleichen und entgegengesetzten Elektrizitätsmengen $\pm Q$ und somit auf die Potentiale $\pm V$ geladen, so ist die Dichtigkeit an einem im Abstände r vom Mittelpunkte gelegenen Punkte, wenn $z = r/a$ ist:

$$Z = A \left(1 - \frac{e}{a\pi} \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - z^2 \sin^2 \varphi} d\varphi}{1 - z^2 + 0,35 \sqrt{\frac{e}{a}} \sqrt{1 - z^2}} \right),$$

wo $A = -V/2\pi e$.

Die Gesamtmenge der Elektrizität auf jeder Scheibe ist

$$Q = -\frac{Va^2}{2e} \left(1 + \frac{e}{a\pi} \log \frac{17,68 a}{e} \right)^1.$$

Sind die Elektrizitätsmengen Q_1 und Q_2 auf beiden Platten verschieden, sind die Potentiale auf ihnen V_1 und V_2 , so wird, wenn die Oberfläche $a^2\pi = S$ ist,

$$Q_1 = \frac{S}{4e\pi} \left(1 + \frac{e}{a\pi} \left(\log \frac{17,68 a}{e} - 2 \right) \right) (V_1 - V_2) + \frac{a}{\pi} V_1,$$

$$Q_2 = \frac{S}{4e\pi} \left(1 + \frac{e}{a\pi} \left(\log \frac{17,68 a}{e} - 2 \right) \right) (V_2 - V_1) + \frac{a}{\pi} V_2.$$

- 138 Für die Influenz beliebig gestalteter Körper hat Clausius²⁾ einen wichtigen allgemeinen Satz aus einer bekannten Green'schen Formel abgeleitet.

Liegt eine Anzahl elektrischer Körper C_1, C_2 in einer um einen Punkt in ihrer Nähe beschriebenen unendlich grossen Kugelfläche, sind $V_1, V_2 \dots$ und $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2 \dots$ die Potentiale, auf welche diese Körper bei zwei verschiedenen Ladungen resp. mit den Elektrizitätsmengen $Q_1, Q_2 \dots$ und $\Omega_1, \Omega_2 \dots$ gebracht sind, so ist

$$\int V \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial n} dS + \int V \Delta^2 \mathfrak{B} d\omega = \int \mathfrak{B} \frac{\partial V}{\partial n} dS + \int \mathfrak{B} \Delta^2 V d\omega,$$

wo V und \mathfrak{B} Functionen der Raumcoordinaten sind, welche ebenso wie ihre ersten und zweiten Differentialquotienten nirgends unendlich werden,

¹⁾ Clausius, Pogg. Ann. 86, 161, 1852. Mechan. Wärmetheorie 2. Mechanische Behandlung der Elektrizität, S. 51. Kirchhoff (Berl. Monatsber. 1877, S. 144) findet die gleiche Formel, in der nur statt 17,68 steht: $16\pi/\epsilon = 18,49$, wo ϵ die Basis der natürlichen Logarithmen ist. — ²⁾ Clausius, Wied. Ann. 1, 493, 1880; l. c. S. 33.

dS und $d\omega$ die Oberflächen- und Volumelemente des kugelförmigen Raumes, n eine auf der Oberfläche desselben errichtete, nach innen zu positiv gezählte Normale ist.

Da dieser Raum selbst unelektrisch ist, so werden zunächst in obiger Formel $\Delta^2 V = \Delta^2 \mathfrak{B} = 0$. Die Integrale in den zurückbleibenden Gliedern der Formel sind über die Oberfläche der unendlichen Kugel und über die der einzelnen Körper auszudehnen. Der erstere Theil ist unendlich klein, die auf der Oberfläche eines jeden der Körper C geltenden Werthe von \mathfrak{B} und V sind daselbst constant, also bleibt

$$\sum V \int \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial n} dS = \sum \mathfrak{B} \int \frac{\partial V}{\partial n} dS,$$

wo die Integrale nur über die Oberfläche der einzelnen Körper auszudehnen sind. Da die Differentialquotienten $\partial \mathfrak{B} / \partial n$ und $\partial V / \partial n$ aber die bei beiden Ladungen resultirenden, mit -4π multiplicirten Dichtigkeiten auf den Elementen der Körper sind, so werden die Integrale selbst gleich den auf ihnen angesammelten Elektricitätsmengen Q und Ω . Demnach ist

$$\sum V \Omega = \sum \mathfrak{B} Q.$$

Sind nur zwei Körper C_1 und C_2 vorhanden, in denen nach ein- 139
ander die Elektricitätsmengen Ω_1 und Ω_2 , Q_1 und Q_2 bzw. die Potentiale \mathfrak{B}_1 und \mathfrak{B}_2 , V_1 und V_2 sind, so wird

$$V_1 \Omega_1 + V_2 \Omega_2 = \mathfrak{B}_1 Q_1 + \mathfrak{B}_2 Q_2.$$

Ist hier $V_2 = 0$, und $\mathfrak{B}_1 = 0$, $\mathfrak{B}_2 = V_1$, so wird

$$\Omega_1 = Q_2.$$

Die durch Influenz erzeugten Elektricitätsmengen sind also gleich.

Dieser Fall tritt ein, wenn erst Körper C_1 zum Potential V_1 geladen und C abgeleitet wird, wobei C_2 die Elektricitätsmenge Q_2 in sich aufnimmt, und dann C_2 auf das Potential $\mathfrak{B}_2 = V_1$ geladen und C_1 abgeleitet wird, wobei A sich mit der Elektricitätsmenge Ω_1 ladet.

Würden C_1 und C_2 isolirt, dann aber erst C_1 und dann C_2 mit der Elektricitätsmenge $E = Q_1 = \Omega_2$ beladen, wobei in C_2 und C_1 die Potentialniveaux V_2 und \mathfrak{B}_1 entstanden, so wäre $Q_2 = \Omega_1 = 0$, also

$$V_2 = \mathfrak{B}_1.$$

In diesem Falle sind also die durch Influenz erzeugten Potentialniveaux gleich.

Es möge der Körper C_1 abgeleitet, C_2 isolirt und mit einer solchen 140
negativen Elektricitätsmenge $-bK$ geladen sein, dass das Potential in dem abgeleiteten Körper C_2 gleich $-K$ ist, während in C_1 sich die Elektricitätsmenge aK anhäuft. Wird nun C_1 isolirt und auf beide Körper so viel Elektricität αF und βF gebracht, dass das Potential in beiden um F steigt, dann ist

	das Potential	die Elektrizitätsmenge
in C_1	$V_1 = \alpha K + \alpha V_1$	
in C_2	$V_2 = -K + V_1$	$Q_2 = -bK + \beta V_1.$

Zur Bestimmung einer der vier Constanten a, b, α, β sei $-K + V_1 = 0$, also $K = V_1$, so dass also C_2 sich verhielte, wie man es abgeleitet, C_1 auf das Potential K geladen wäre. Dann muss die influenzirte Elektrizitätsmenge $-aK$ in C_2 bei Ableitung von C_1 gleich sein der influenzirten Elektrizitätsmenge $K(\beta - b)$ in C_1 bei Ableitung von C_2 . Daraus folgt $b = a + \beta$.

Wird dieser Werth in Q_1 und Q_2 eingeführt, so erhält man

$$M = a(V_1 - V_2) + \alpha V_1; \quad Q_2 = \alpha(V_1 - V_1) + \beta V_2.$$

Bilden die Körper C_1 und C_2 einen Condensator mit planparallelen ebenen Flächen, so wird, wenn z. B. die eine Belegung C_1 abgeleitet, also $V_1 = 0$ wird, $Q_1 = -aV_2$. Diese Elektrizitätsmenge ist, abgesehen von den Rändern der Belegung, auf der C_2 zugeleiteten Seite von C_1 angehäuft. Ist die Oberfläche der Belegungen S , so ist: $Q_1 = -V_2 S / 4\pi e$, welchen Werth wir mit dem Factor $(1 + \delta)$ multipliciren, um die Anhäufung an den Rändern zu bezeichnen. Demnach ist $a = S(1 + \delta) / 4\pi e$, wo δ gegenüber 1 eine kleine Grösse ist.

Werden ferner beide Belegungen auf gleiche Potentiale $V_1 = V_2 = 1$ gebracht, so sind die zu ihrer Ladung erforderlichen Elektrizitätsmengen $Q_1 = \alpha$ und $Q_2 = \beta$. Das Verhältniss von $\alpha : \beta$ richtet sich wesentlich nach der Krümmung der Belegungen. Denkt man sich die auf gleiches Potential geladenen Belegungen verbunden und zusammengeschoben, so ist leicht ersichtlich, dass $\alpha + \beta$ nahezu die Elektrizitätsmenge wäre, durch die jede einzelne, für sich allein bestehende Belegung auf das Potential Eins geladen würde.

Setzt man in den Gleichungen für Q_1 und Q_2 :

$$k = 4\pi e \left(1 + \delta + \alpha \frac{4\pi e}{S}\right)^{-1},$$

so wird

$$Q_1 = \frac{S}{k} (V_1 - V_2) + \alpha G; \quad Q_2 = \left(\frac{S}{k} - \alpha\right) (V_2 - V_1) + \beta G,$$

und wenn bei Ableitung der äusseren Belegung $V_2 = 0$ ist,

$$Q_1 = \frac{S}{k} V_1; \quad Q_2 = -\left(\frac{S}{k} - \alpha\right) V_1,$$

woraus, wenn zwei der Werthe Q_1, Q_2, V_1, V_2 gegeben sind, sich die beiden anderen berechnen lassen.

- 141 Nach §. 74 ist, wenn dq_1 und dq_2 die unendlich kleinen, auf zwei Oberflächenelementen eines elektrischen Körpers aufgehäuften Elektrizitätsmengen sind, r der Abstand der Oberflächenelemente ist,

$$W = \frac{1}{2} \iint \frac{dq_1 dq_2}{r},$$

das Potential sämtlicher Elektricitäten des geladenen Körpers auf einander, d. h. das Selbstpotential des geladenen Körpers, bzw. die bei der Ladung des Körpers verwendete Arbeit. Wird der Körper ganz oder theilweise entladen, indem die Elektricität in ihm etwa durch einen dünnen Draht zur Erde abfließt und ihn erwärmt, so ist die Summe aller Arbeitsleistungen gleich der Abnahme des Potentials der gesamten Elektricität auf sich selbst.

Bezeichnet¹⁾ man das Potential aller Elektricitäten auf die Elektricitätseinheit an der Stelle xyz , wo sich das Element dq befindet, mit U , wo also U eine Function der Coordinaten ist, so wird

$$W = \frac{1}{2} \int U dq.$$

Bei einem Condensator ist auf jeder Belegung das Potential constant. Ist es auf der einen und anderen Belegung V_1 und V_2 , sind die Elektricitätsmengen daselbst Q_1 und Q_2 , so wird

$$W = \frac{1}{2} V_1 Q_1 + \frac{1}{2} V_2 Q_2.$$

Ist die zweite Belegung des Condensators zur Erde abgeleitet, so ist $V_2 = 0$, also $W = \frac{1}{2} V_1 Q_1$.

Da nun

$$Q_1 = \frac{S}{k} V_1,$$

wo S die Oberfläche der Belegung, k eine Constante ist, so folgt

$$W = \frac{1}{2k} S V_1^2 = \frac{k}{2} \frac{Q_1^2}{S}.$$

Für einen aus zwei unendlichen, einander sehr nahen parallelen Platten bestehenden Condensator wird der Abstand e gegen S sehr klein und $\delta = 0$ und somit $k = 4\pi e$; dann ist für ein Flächenstück S des Condensators

$$W = \frac{2\pi e}{S} Q_1^2,$$

wo M die Elektricitätsmenge auf dem Flächenstück ist. Da die Capacität C des Flächenstücks S gleich $S/4\pi e$ ist, so folgt auch

$$W = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C}.$$

Nach §. 130 ergibt sich dies unmittelbar; ebenso, wenn die Potentiale auf beiden Belegungen V_1 und V_2 , die Elektricitätsmengen darauf Q_1 und Q_2 sind, die auf den Belegungen senkrechte, die auf die Einheit

¹⁾ Clausius, Mech. Wärmetheorie 2, 99, 1879.

der Elektrizität wirkende Kraft R , die auf das Stück S wirkende (R) ist, dass:

$$W = \frac{1}{2} (E_1 V_1 + E_2 V_2) = \frac{S}{8\pi e} (V_2 - V_1)^2 = R^2 \frac{Se}{8\pi} = (R) e.$$

- 142 Wir betrachten noch die Arbeitsverhältnisse, wenn die einen Condensator bildenden Leiter beweglich sind ¹⁾. Ist die Elektrizitätsmenge in den einzelnen Körpern Q , das Potential V , so ist wiederum die gesamte, auf die Ladung verwendete Arbeit, die Energie des Systems

$$W = \frac{1}{2} \sum QV.$$

Sind die einzelnen Leiter isolirt und bewegen sich durch ihre Wechselwirkung um eine kleine Strecke, so wird dabei eine Arbeit dT geleistet, die dem Gewinne dW an Energie im System gleich ist, also

$$dW + dT = 0.$$

Werden die Leiter sich selbst überlassen, so muss sich ihre Energie allmählich einem Minimum nähern. Sind dagegen die Leiter, etwa durch Verbindung mit der einen Platte eines andererseits abgeleiteten Condensators von sehr grosser Capacität auf constantem Potential V_1, V_2, \dots erhalten, so setzt sich die Gesamtenergie W des Systems aus der der Leiter W_l und der der Elektrizitätsquellen W_e zusammen. Verschieben sich die Leiter ein wenig, wobei wieder die Arbeit dT von den elektrischen Kräften geleistet wird, so ist

$$dT + dW_l + dW_e = 0.$$

Da $W_l = \frac{1}{2} \sum QV$ ist, so wird auch

$$dW_l = \frac{1}{2} \sum QdV + \frac{1}{2} \sum VdQ.$$

Bleiben die Potentiale in den Leitern bei der Bewegung constant, so ist $dV = 0$, also

$$dW_l = \frac{1}{2} \sum VdQ.$$

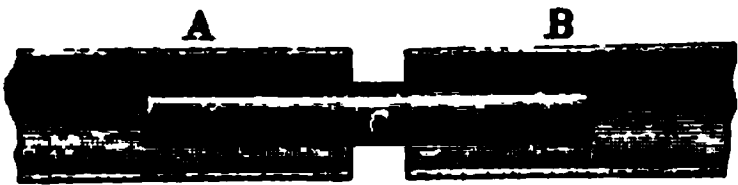
VdQ ist aber gleich der Aenderung $-dW_e$ der Energie des Accumulators, von dem die Elektrizitätsmenge dQ auf den damit verbundenen Leiter übergegangen ist, also ist $2dW_l = -dW_e$ und $dT = dW_l$. In diesem Falle nähert sich also die Energie des sich selbst überlassenen Systems einem Maximum.

- 143 Als Beispiel solcher Beweglichkeit der Leiter eines Condensators betrachten wir den folgenden, für die Theorie des Elektrometers wichtigen Fall ²⁾.

¹⁾ Mascart, Journ. de Phys. 6, 169, 1877. — ²⁾ Mascart, l. c.

Ein unendlich langer Cylinder AB sei in der Mitte durchschnitten; darin bewege sich conaxial ein Cylinder C von solcher Länge, dass bei

Fig. 32.



einer Verschiebung desselben sich die elektrische Vertheilung nicht wesentlich ändert¹⁾. Liegt Cylinder C symmetrisch zu A und B , so seien die durch Verbindung mit gewissen Elektrizitätsquellen in A ,

B und C erzeugten Potentiale V_0, V_1, V_2 . Sind dann die Capacitäten der drei Körper C_0, C_1, C_2 , so sind die in ihnen enthaltenen Elektrizitätsmengen $C_0 V_0, C_1 V_1, C_2 V_2$ und die ihnen entsprechenden Energien $\frac{1}{2} C_0 V_0^2, \frac{1}{2} C_1 V_1^2, \frac{1}{2} C_2 V_2^2$. Ausserdem wirken aber die Elektrizitäten in den Körpern vertheilend auf einander. Der Vertheilungscoefficient zwischen C und A sei q_{01} , zwischen C und B q_{02} , zwischen A und B q_{12} . Dann ist die Gesamtenergie des Systems

$$W = \frac{1}{2} C_0 V_0^2 + \frac{1}{2} C_1 V_1^2 + \frac{1}{2} C_2 V_2^2 + q_{01} V_0 V_1 + q_{02} V_0 V_2 + q_{12} V_1 V_2.$$

Verschiebt sich der innere Cylinder um eine Länge δ , so ändern sich die Capacitäten und Vertheilungscoefficienten. Dann wird die durch die Kräfte geleistete Arbeit

$$T = \Delta W = \frac{1}{2} (\Delta C_0 V_0^2 + \Delta C_1 V_1^2 + \Delta C_2 V_2^2) + \Delta q_{01} V_0 V_1 + \Delta q_{02} V_0 V_2 + \Delta q_{12} V_1 V_2.$$

Da ΔC_0 und Δq_{12} nicht von dem Vorzeichen von δ abhängen, kann man $\Delta C_0 = \alpha \delta^2, \Delta q_{12} = \beta \delta^2$ in erster Annäherung setzen, und ebenso die von der Richtung von δ abhängigen Coefficienten $\Delta C_1 = \gamma \delta + \lambda \delta^2, \Delta C_2 = -\gamma \delta + \lambda \delta^2, \Delta q_{01} = \mu \delta + \nu \delta^2, \Delta q_{02} = -\mu \delta + \nu \delta^2$. Führt man diese Grössen ein und setzt

$$A = \frac{1}{2} \gamma (V_1^2 - V_2^2) + \mu V_0 (V_1 - V_2)$$

$$B = \alpha V_0^2 + \lambda (V_1^2 + V_2^2) + 2\nu \{V_0 (V_1 + V_2) + 2\beta V_1 V_2\},$$

so ist

$$T = \int_0^\delta (A - B\delta) d\delta.$$

Die Kraft, welche auf den Cylinder C wirkt, nämlich $A - B\delta$, ist also zusammengesetzt aus einer von δ unabhängigen Kraft, welche ihn in der Richtung der positiven oder negativen δ zu verschieben strebt, je nachdem $A \gtrless 0$ ist; und aus einer δ proportionalen Kraft $B\delta$, welche für $\delta = 0$ ebenfalls gleich Null ist und den Cylinder in seine Ruhelage zurückzuführen oder davon zu entfernen strebt, je nachdem $B \gtrless 0$ ist.

Ist der Cylinder sehr lang, so werden $\alpha = \beta = \lambda = \nu = 0, \mu = -\gamma$, also auch $B = 0$ und

¹⁾ Mascart, Journ. de Phys. 6, 399, 1077. — ²⁾ Gouy, Journ. d. Phys. [2] 7, 97, 1885.

$$A = -\gamma (V_1 - V_2) \left\{ V_0 - \frac{V_1 + V_2}{2} \right\}.$$

Für den vorliegenden Fall ist $\gamma = \frac{1}{2} \log(R/r)$, wenn r und R die Radien der Cylinder sind.

Ist zunächst der Cylinder C auf das Potential V_0 geladen, sind A und B abgeleitet, also $V_1 = V_2 = 0$, so wird $A = 0$, $B = \alpha V_0^2$. B ist wenig von Null verschieden, $\alpha = 0$, was sich erklärt, da bei sehr enger Spalte sich die Influenzen auf den inneren Cylinder aufheben. Dasselbe geschieht, wenn $V_0 = 0$, $V_1 = V_2$, aber $V_0 = V_1 = V_2$ ist, deshalb muss $\lambda = -\beta$ und $V = 0$ sein. Da die Gleichgewichtslage des Cylinders C nur von den Potentialdifferenzen, nicht von den Potentialen selbst abhängt, so muss für $V_0 = \frac{1}{4}(V_1 + V_2)$ auch $A = 0$ und $\gamma = -\mu$ sein. Die von δ unabhängige Kraft verschwindet. Daraus folgt dann auch

$$B = \lambda (V_1 - V_2)^2.$$

Die rücktreibende Kraft ist proportional dem Quadrat der Differenz der Potentiale und der Grösse der Verschiebung ¹⁾.

- 144 Die Collectorplatte eines Condensators werde mit der Elektrizitätsmenge Q geladen, während die Condensatorplatte zur Erde abgeleitet ist. Die Capacität des Condensators sei C_n , also das Potential in der geladenen Platte $V_n = Q/C_n$. Die Collectorplatte werde dann mit der Collectorplatte eines zweiten Condensators verbunden, dessen Condensatorplatte ebenfalls abgeleitet ist und dessen Capacität C_m sei. Vor der Verbindung ist die in der Ladung angehäuften potentielle Energie $W_n = \frac{1}{2} Q^2/C_n$. Nach der Verbindung hat sich die Capacität auf $C_n + C_m$ vermehrt; es ist also von dem ersten System zum zweiten die Elektrizitätsmenge $Q = C_m/(C_n + C_m)$ übergegangen ²⁾.

Das Potential ist dabei auf $V_n = Q/(C_n + C_m)$ vermindert. Die nun in der Ladung angehäuften potentielle Energie ist $W_{n+m} = \frac{1}{2} Q^2/(C_n + C_m)$, die beim Uebergang der Ladung in Form von Wärme im Verbindungsdrahte u. s. f. ausgegebene Energie ist also:

$$H = \frac{1}{2} Q^2 \frac{C_m}{C_n(C_n + C_m)}.$$

An Stelle der Condensatoren können wir zwei Batterien von bezw. n und m je unter sich gleichen Leydener Flaschen (siehe das folgende Capitel) verwenden, deren innere Belegungen als Collector-, deren äussere als Condensatorplatten dienen. Ist die Capacität jeder Flasche der einen oder anderen Batterie C_1 und C_2 , so ist nahezu (abgesehen

¹⁾ Vgl. auch Pionchon, Journ. de Phys. [2] p. 231, 1890. Beibl. 14, 808.
— ²⁾ Clausius, Pogg. Ann. 86, 362, 1852. Mech. Wärmetheorie 2, 118 ff.

davon, dass das System bei Vermehrung der Flaschenzahl sich nicht selbst ganz ähnlich bleibt) $C_n = n C_1$, $C_m = m C_2$, also:

$$H = \frac{1}{2} Q^2 \frac{m C_2}{n C_1 (n C_1 + m C_2)} \quad 1).$$

Ist ferner die Collectorplatte eines Condensators von der Capacität $n_1 C$, z. B. die innere Belegung einer Batterie von n_1 gleichen Flaschen, mit der Elektrizitätsmenge Q_1 geladen und die Condensatorplatte, d. h. die äussere Belegung der Batterie, mit der Collectorplatte eines zweiten Condensators von der Capacität $n_2 C$ (der inneren Belegung einer Batterie von n_2 Flaschen) verbunden, die Condensatorplatte derselben (die äussere Belegung der zweiten Batterie) mit der Collectorplatte eines dritten Condensators von der Capacität $n_3 C$ (der inneren Belegung einer dritten Batterie) u. s. f. verbunden, so sagt man, die Condensatoren oder Batterien seien „cascadenweise“ oder zu einer Cascadenbatterie mit einander vereint.

Ist das Potential in der inneren Belegung der ersten Batterie V_1 , in der äusseren Belegung derselben und der inneren der zweiten V_2 , sind die betreffenden Elektrizitätsmengen Q_1 , Q_2 u. s. f., so ist:

$$Q_1 = n_1 C (V_1 - V_2); \quad Q_2 = n_2 C (V_2 - V_3); \quad \dots \quad Q_m = n_m C (V_m),$$

also
$$\sum \frac{Q}{n} = C V_1. \quad 1)$$

Kann man die Flaschen als völlig geschlossene Condensatoren (Kugelcondensatoren) ansehen, bei welchen keine freie Elektrizität auf nicht einander gegenüber liegenden Stellen der Condensator- und Collectorplatten sich anhäuft, so ist $Q_1 = Q_2 = Q_3$, also bei der Addition:

$$Q_1 \sum \frac{1}{n} = C V_1, \quad 2)$$

Die in der Ladung aufgehäufte potentielle Energie, welche bei der Entladung wieder gewonnen werden kann, ist

$$W = \frac{1}{2} (V_1 Q_1 - V_2 Q_2 + V_2 Q_2 \dots - V_n Q_n + V_n Q_n) = \frac{1}{2} V_1 Q_1$$

oder nach Gleichung 2)

$$W = \frac{Q_1^2}{2 C} \sum \frac{1}{n} = \frac{1}{2} C V_1^2 \left(\sum \frac{1}{n} \right)^{-1}.$$

Bestehen die einzelnen cascadenweise verbundenen Batterien, deren Zahl m sei, aus gleichen Anzahlen von je n Flaschen, ist die Gesamtzahl aller Flaschen $z = n m$, also $\sum (1/n) = m^2/z$, so folgt:

$$W_n = \frac{Q^2}{2 C} \frac{m^2}{z} = C V_1^2 \frac{z}{m^2}.$$

¹⁾ Clausius, Pogg. Ann. 86, 362, 1852. Mech. Wärmetheorie 2, 118 ff.

[illegible]

Sind im Inneren der isothermen Fläche keine Wärmequellen vorhanden, sondern sind sie nur auf der Fläche verbreitet, so muss ebenso viel Wärme durch die Fläche in den inneren Raum ein- wie ausströmen, da die Temperatur überall constant ist. Dies ist nur möglich, wenn die der isothermen Fläche benachbarten Punkte im Inneren, sowie dann die folgenden Punkte ebendaselbst, d. h. der ganze innere Raum die Temperatur v_1 hat. Dann ist also für denselben

$$\iint \frac{\varphi_1 dS_1}{r_1} = v_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

$$\iint \frac{\rho_1 dS_1}{r_1}$$

Ist n die Länge eines von einem festen Punkte durch die isothermen Flächen zu einem Punkte B der betrachteten Fläche senkrecht gegen jene Flächen gezogenen Curvenstücks, so ist $-dv/dn$ die Anziehung der auf der Fläche verbreiteten, im Gleichgewicht befindlichen Elektricitäten gegen den mit der entgegengesetzten Elektricität geladen gedachten Punkt B der Fläche, welche senkrecht gegen dieselbe wirkt. — Ebenso würde $-dv/dn$ den Wärmefluss daselbst bezeichnen, welcher dieselbe Richtung hätte.

Ist also eine Fläche in einem unendlichen Körper auf constanter Temperatur erhalten und ein Leiter durch dieselbe Fläche begrenzt und elektrisirt, so ist der Wärmefluss an irgend einer Stelle der Fläche im ersten Falle gleich der Anziehung der Elektrizität durch die Elektrizitäten auf der Fläche an derselben Stelle im zweiten Falle.

Selbstverständlich bedingt die Analogie der Formeln von vornherein noch durchaus nicht, dass auch die elektrischen Anziehungen und Wärmeströmungen auf gleichen physikalischen Ursachen beruhen.

147 Als Beispiel wollen wir hiernach nur die Ladung eines aus zwei conaxialen Cylindern bestehenden Condensators berechnen.

Es sei der Radius des inneren Cylinders r_1 , der des äusseren r_2 . Wäre der innere Cylinder des Condensators beständig auf einer Temperatur etwas über der des umgebenden Mediums erhalten, so flosse durch jedes Flächenelement P eines um x von der Axe desselben entfernten Cylindermantels des zwischen den Cylindermänteln liegenden Mediums die Wärmemenge $R = A/x$.

Diese Grösse muss unmittelbar die elektrische Anziehung gegen P ausdrücken. Ist also v das Potential der freien Elektrizität auf dem inneren Cylinder gegen P , so ist daselbst

$$\frac{dv}{dn} = -R = -\frac{A}{x}$$

$$v = -A \log x + \text{Const.}$$

Auf dem äusseren Cylindermantel, also für $x = r_2$ sei $V = 0$, also eine vollständige Ableitung vorhanden; dann ist

$$0 = -A \log r_2 + \text{Const.},$$

$$\text{d. h. } v = +A \log \frac{r_2}{x}.$$

Auf der Oberfläche des inneren Cylinders, also für $x = r_1$, sei $v = V$, also

$$V = A \log \frac{r_2}{r_1}, \text{ d. h. } v = V \log \frac{r_2}{x} / \log \frac{r_2}{r_1}.$$

Die Anziehung ist demnach auf den betrachteten Punkt:

$$-\frac{dv}{dx} = R = V / \left(x \log \frac{r_2}{r_1} \right).$$

Setzen wir $x = r$, so erhalten wir die Anziehungskraft auf einen unendlich nahe dem Cylinder liegenden Punkt der umgebenden Luft-hülle, und wird diese durch 4π dividirt, so erhalten wir die Dichtigkeit der Elektrizität an der betreffenden Stelle gleich:

$$\frac{1}{4\pi} V / \left(r \log \frac{r_2}{r_1} \right)$$

und die Elektrizitätsmenge auf der Länge l des Cylinders, d. h. auf der Oberfläche $2r_2\pi l$ desselben, ganz wie in §. 133:

$$Q = V l / \left(2 \log \frac{r_2}{r_1} \right).$$

Insofern die Gesetze der Elektricitätsleitung in Leitern denen 148 der Wärmeleitung völlig analog sind, müssen sich auch die Formeln der ersteren mit denen der Capacitätsberechnungen in Uebereinstimmung zeigen. Die Capacitäten sind den Leitfähigkeiten des Condensators proportional.

Ist ein Condensator aus zwei gleichen, einander parallelen Metall- 149 platten A und B gebildet, an deren von einander abgewandten Hinterflächen an Leinenfäden zwei Hollundermarkkugeln a und b etwa den Mitten der Platten gegenüber aufgehängt sind, und ladet man die Platte A mit der Elektricitätsmenge $+e$; während Platte B durch Berühren mit der Hand oder mit einem Draht an einem Punkte β zur Erde abgeleitet ist, so divergirt die Kugel a von Platte A in Folge der über das ganze Leitungssystem von A verbreiteten Elektricität. Die Kugel b berührt aber die Platte B , da die A ungleichnamige Elektricität fast ausschliesslich auf der A zugekehrten Seite, eventuell auf der Ableitung von B verbreitet, die positive von B zur Erde fortgeführt ist. Wird die Ableitung entfernt, so kann in der nunmehr isolirten Platte B eine geringere Elektricitätsmenge $-e_1 = -me$, wo $m < 1$, zurückbleiben, da die Form des Systems von B mit Ableitung eine andere ist, als die von A . Wird jetzt A an einem, dem Ableitungspunkte von B correspondirenden Punkte α in gleicher Weise wie A zur Erde abgeleitet, so sind die Verhältnisse der Platten A und B gerade umgekehrt; die Hollundermarkkugel b divergirt von der Platte, während die von A auf die Platte niedersinkt und in dem Leitersystem von A nach Fortnahme der Ableitung nur noch die Elektricitätsmenge $+me_1 = +m^2e$ zurückbleibt. Bei wiederholtem abwechselndem Ableiten von B und A divergiren so nach einander die Kugeln a und b immer schwächer, die Platten werden allmählich vollständig entladen. Die aufeinander folgenden Ladungen, sowie die entsprechenden Elektricitätsmengen folgen dabei einer geometrischen Reihe ¹⁾.

In Folge dieser Erscheinungen hat man früher gemeint²⁾, die Elek- 150 tricität e in Platte A bände auf der abgeleiteten Platte B die Elektricitätsmenge $-me$, so dass sie an der A gegenüberliegenden Seite festgehalten würde. Dann würde von $-me$ in B auf Platte A eine Elektricitätsmenge $+m^2e$ gebunden u. s. f., so dass also die freie, nicht gebundene Elektricitätsmenge in A nur noch $e[1 - (m^2 + m^4 + \dots)]$ wäre. Ist m klein, so reducirt sich dieser Ausdruck auf $e(1 - m^2)$. Als condensirende Kraft k hat man deshalb früher auch das Verhältniss der anfangs auf der Platte A vertheilten freien Elektricität e ohne Anwesenheit der Platte B zu der ihr bei Annäherung und Ableitung

¹⁾ Vergl. Richmann in Aepinus' Tentamen, p. 355. — ²⁾ Biot, Traité de Phys. 2, 164. Murphy, l. c., §. 84.

der letzteren verbleibenden, d. h. den Quotienten $k = 1 / (1 - m^2)$ bezeichnet.

Sind die Körper A und B und ihre Ableitungen nicht gleich, so würde nach diesen Anschauungen die Elektrizitätsmenge e in A auf B die Menge $-me$, diese auf A die Menge $+mm_1e$, letztere wiederum auf B die Menge $-m^2m_1e$ u. s. f. binden. In A wäre also die freie Elektrizität annähernd $e(1 - mm_1)$.

Diese Vorstellung ist insofern irrig, als die Elektrizitäten nicht gebunden und nicht ihrer Wirkung nach aussen beraubt, sondern durch die gegenseitige Anziehung nur in anderen Gleichgewichtslagen vertheilt sind.

151 1) Es sei nun etwa ein leitender Körper A mit der Elektrizitätsquelle verbunden, ein anderer, B , isolirt ihm gegenübergestellt. A erhalte die Ladung a_1 , B die Ladung $\pm b_1$ (insgesamt Null).

2) Während A mit der Elektrizitätsquelle verbunden ist, sei B abgeleitet und dann isolirt. A erhalte die Ladung a_2 , B die Ladung $-b_2$, so dass

$$b_2 = ma_2$$

ist.

3) B bleibe geladen, A werde abgeleitet und dann isolirt, wobei A die Ladung a_3 erhalte, wo

$$a_2 = m_1 b_2 = mm_1 a_3$$

ist.

Denkt man den ersten und dritten Gleichgewichtszustand übereinander gelegt, so hat A das Potential V und die Ladung $a_1 + a_3$; B die Ladung $\pm b_1 + b_2$. Kehrt man das Vorzeichen um und legt den neuen Gleichgewichtszustand auf den zweiten, so wird in A das Potential Null, die Ladung $a_1 + a_3 - a_2$, in B die Ladung $\pm b = 0$. Also auch in B wäre das Potential auf Null reducirt. Dies ist aber nur möglich, wenn

$$a_1 + a_3 = a_2^1).$$

Dies beweisen Versuche von Gaugain²⁾, bei denen er ein auf 50° geladenes Ladungselektroskop mit der Collectorplatte A eines Condensators verband, während die Condensatorplatte B isolirt war, wobei sich also A auf a_1 lud. Der Ausschlag fiel von 50 auf 35°. Nun wurde B abgeleitet, A mit dem auf 35° erhaltenen Ladungselektroskop verbunden, wobei also A auf a_2 geladen wurde. Danach wurde B isolirt, A momentan abgeleitet und A und B isolirt, wobei also A die Ladung a_3 erhielt. Wurde dann das Ladungselektroskop auf 50° gebracht und mit A verbunden, so fiel es wieder auf 35°, hatte also A dieselbe Elektrizitätsmenge ertheilt.

¹⁾ Moutier, Ann. de Chim. et Phys. [5] 9, 409, 1876. — ²⁾ Gaugain, Ann. d. Chim. et Phys. [4] 4, 234, 1865.

5. Experimentelle Bestimmungen der Capacität.

Vom experimentellen Standpunkte hat Cavendish¹⁾ bereits im Jahre 1773 die Capacitäten verschiedener Körper mit einander verglichen; bei den damaligen unvollkommenen Hilfsmitteln mit bewunderungswürdiger Genauigkeit. Wir führen nur einige seiner Hauptresultate an.

Zwei gleiche Leydener Flaschen wurden durch eine Nairne'sche Elektrisirmaschine auf gleiches Potential geladen, wie an einem an den Leitungsdraht gehängten Markkugelelektrometer erkannt wurde. Die äusseren Belegungen waren abgeleitet. Dann wurde die eine Flasche II isolirt und innen abgeleitet, der zu untersuchende Körper mit der inneren Belegung der Flasche I, ein aus zwei über einander liegenden quadratischen Zinnplatten gebildetes Leitersystem mit der äusseren Belegung von Flasche II verbunden. Endlich wurde der Körper mit dem Leitersystem durch einen Draht in Verbindung gesetzt, an dem ein Markkugelelektrometer hing. Je nachdem die Zinnplatten mehr oder weniger über einander geschoben waren, konnte bewirkt werden, dass letzteres mit positiver oder negativer Elektricität ausschlug. Bei dem Mittelwerth der Stellung der Zinnplatten, bei dem kein Ausschlag erfolgte, hatten sie mit dem Körper gleiche Ladung. Da bei besonderen Versuchen die Ladung oblonger Platten der Quadratwurzel ihrer Oberfläche proportional gefunden wurde, so konnten in dieser Weise die Capacitäten verschiedener Körper unter einander verglichen werden. So ergab sich das Verhältniss der Capacitäten einer quadratischen Platte von 41 cm Kante und einer Kugel von 30,7 cm Durchmesser wie 1,53 : 1 (statt 1,571 : 1).

Die Capacität eines Quadrats von der Seite Eins berechnet Maxwell zu 0,3607, das Verhältniss derselben zu der einer Kugel vom Durchmesser Eins wie 0,7214 : 1. Cavendish findet 0,79, bezw. 0,747 : 1. Das Verhältniss der Capacitäten des Quadrats und eines Kreises, dessen Durchmesser der Seite desselben gleich ist, berechnet sich zu 1,133 : 1. Cavendish findet 1 bis 1,153 : 1, nach genauer Berechnung 1,1514 bis 1,176 : 1²⁾.

Die Ladungen eines Drahtes I, zweier Zinncylinder II und III vom Durchmesser D und der Länge L cm und einer Kugel von 30,7 cm Durchmesser waren:

	I	II	III		I	II	III	Kugel
$L =$	72	54,2	35,9	C beob.	5,669	5,754	6,044	6,05
$D =$	0,185	0,73	2,53	C ber. ³⁾	5,668	5,775	5,907.	6,05

Bei den Berechnungen ist die Vertheilung auf den Endflächen mit berücksichtigt⁴⁾.

¹⁾ The Electrical Researches of Henry Cavendish edited by Clark Maxwell 1879, §. 282. — ²⁾ Cavendish, Electr. Res. §. 281, p. 478. Maxwell, ibid. Note 22, p. 426. — ³⁾ Maxwell, Note 12, p. 393. — ⁴⁾ Cavendish selbst bezeichnet die Capacität eines Körpers als die Ladung mit n -Zoll

In ähnlicher Weise wurden die Capacitäten von Spiegelglasplatten von der Dicke δ untersucht, welche mit kreisförmigen Stanniolbelegungen vom Durchmesser d versehen waren ¹⁾. Es ergab sich z. B. die Ladung L (relative Capacität):

δ	0,2112	0,07556	0,07712	0,2057
d	6,57	6,8	2,265	2,155
L	8,28	24,9	3,05	1
$d^2/8\delta$	25,5 bis 25,6	76,5	8,31	2,82

Bei der Berechnung der Ladungen wurde die im Dunkeln bei der Entladung durch die Lichterscheinungen wahrnehmbare Verbreitung der Elektrizität auf dem Glase berücksichtigt, wonach die Belegungen bei den dickeren und dünnen Platten bezw. um 0,018 cm resp. 0,023 cm am Rande grösser zu nehmen sind; eine genaue Berechnung ist indess nicht möglich. Die Capacitäten sind also annähernd der Oberfläche der Belegungen direct und der Dicke der Platten umgekehrt proportional.

Aehnliche Versuche wurden mit anders geformten $\#$ und \equiv förmigen Belegungen angestellt.

Bei quadratischen Platten von verschiedenem Stoff, Zinn, Pappe, Kalkstein, Sandstein, Kupfer, Glas bedeckt mit Goldblatt, Stanniol, dickflüssigem, getrocknetem Gummiwasser, desgleichen mit Kohle, war die elektrische Ladung *cet. par.* die gleiche.

Befanden sich zwei conaxiale Kreise von 23,6 cm Durchmesser im Abstände von 36, 24, 18 Zoll (91,4, 60,9, 45,7 cm) von einander und 45 Zoll (114,3 cm) über dem Boden, so ergab sich ihre Capacität im Verhältnisse zu der eines 18,5 Zoll (47 cm) grossen, 41 Zoll (104,1 cm) vom Boden entfernten Kreises gleich 1:

	36	24	18
beob.	0,899	0,859	0,811
ber.	0,917	0,884	0,885 ²⁾ .

Die Capacität zweier Drähte von 36 Zoll (91,4 cm) Länge und 0,1 Zoll (0,25 cm) Durchmesser in dem Abstände d ergab sich nach den Versuchen von Cavendish und nach der Berechnung von Maxwell ³⁾:

$d =$	18"	24"	36"
beob.	5,334	5,469	5,629
ber.	4,967	5,026	5,227

Hierbei ist der Einfluss des influenzirenden Erdbodens berücksichtigt, den Cavendish durch Vergleichung der Ladungen einer Zinnplatte und

oder „globular inches“ Elektrizität, indem er die Ladung einer Kugel vom Durchmesser Eins gleich 1 Zoll setzt. Da die Capacität einer solchen Kugel $\frac{1}{2}$ Zoll ist (s. §. 121), sind zur Berechnung auf Capacitäten in elektrostatischem Maasse die Zahlen n von Cavendish durch 2 zu dividiren. — ¹⁾ l. c. p. 144 u. f. p. 239. — ²⁾ Maxwell, l. c. Note 21, p. 425; *ibid.* §. 277, 452, 473, 681. — ³⁾ Volta, l. c. §. 152, 280; Maxwell, *ibid.* Note 13, p. 400.

von Wachs-Harzplatten bestimmte, welche beiderseits mit Stanniol belegt waren.

Auch Volta ¹⁾ fand, dass ein quadratisches Stanniolblatt von 1 Quadratfuss Oberfläche mehr Elektrizität annimmt, als ein Stab von gleichem Metall, was Le Monnier ²⁾ zuerst zeigte. Versuche, bei denen die Elektrizität eines Conductors durch einen an einem Seidenfaden hängenden, grösseren oder kleineren Metallstab auf einen Zinncylinder von 15 Fuss (4,27 cm) Länge und 17 Zoll (43 cm) Umfang und nachher auf zwei einerseits abgeleitete Glasplatten von 0,206 Zoll (0,52 cm) Dicke mit Stanniolbelägen von 2,16 Zoll Durchmesser übertragen wurde, wobei ein mit dem Cylinder oder den Platten verbundenes Korkkugelelektroskop gleiche Ausschläge gab, zeigten das Verhältniss ihrer Capacitäten ebenso gross (1,26 : 1), wie bei der gewöhnlichen Vergleichung der Cylinder und der Platten mit grösseren Elektrizitätsmengen ³⁾.

Andere Messungen der Capacität sind folgendermaassen ausgeführt 153 worden: Man verbindet die Platten eines Condensators von der Capacität C durch einen Commutator erst mit den Polen einer galvanischen Säule von der elektromotorischen Kraft E , sodann mit den Leitungsdrähten eines Galvanometers, dann entladet sich die im Condensator angehäufte Elektrizität A durch das Galvanometer, und die Nadel desselben schlägt aus. Da die Entladung in so kurzer Zeit erfolgt, dass die Galvanometernadel sich während derselben nicht merklich bewegen kann, so ist die der Elektrizitätsmenge $A = E \cdot C$ proportionale ablenkende Kraft des Stromes

$$A = \text{const.} \sin. \frac{1}{2} \varphi,$$

wo φ der Ausschlagswinkel der Nadel ist (vergl. Thl. II im Capitel Tangentenbussole).

Wiederholt man in schneller Aufeinanderfolge die abwechselnde Verbindung des Condensators mit der Säule und dem Galvanometer, so erhält man einen constanten Ausschlag α seiner Nadel, welcher dem Durchströmen der Elektrizitätsmenge $Q = nCE$ durch jeden Querschnitt der Leitung in der Secunde entspricht.

Verwendet man hierbei dieselbe Säule und verschiedene Condensatoren, so verhalten sich bei gleicher Zahl n der Umschaltungen die Capacitäten C_1, C_2, \dots derselben wie die Stromintensitäten.

Zur abwechselnden Verbindung des Condensators mn , Fig. 33, mit 154 der Säule ZK und einer die Stromintensität messenden Sinusbusssole T mit Spiegelablesung verwendet W. Siemens ⁴⁾ eine oscillirende Zunge a von Metall, welche abwechselnd gegen die Schrauben b und c schlug.

¹⁾ Volta, Collezione [1] 1, 213. — ²⁾ Le Monnier, Biot, Traité 2, 279. — ³⁾ Volta, l. c., p. 176. — ⁴⁾ W. Siemens, Pogg. Ann. 102, 66, 1857.

Die sehr regelmässigen Schwingungen der Zunge (etwa 60 in der Secunde) wurden durch eine elektromagnetische Vorrichtung hervorgerufen. Die nähere Einrichtung des Apparates, welche dem Siemens'schen Zeigertelegraphen entnommen ist, vgl. im Capitel Polarisation, „Siemens'sche Wippe“.

Fig. 33.

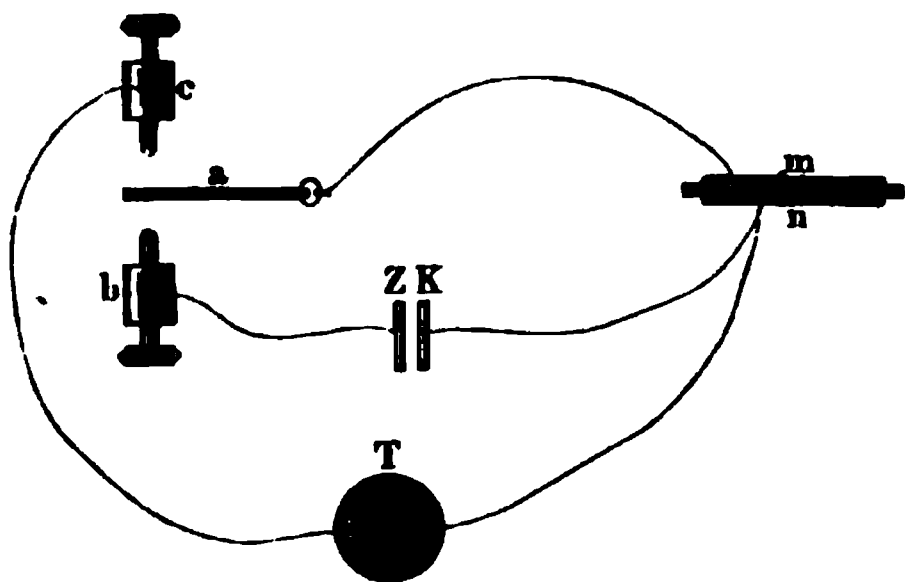
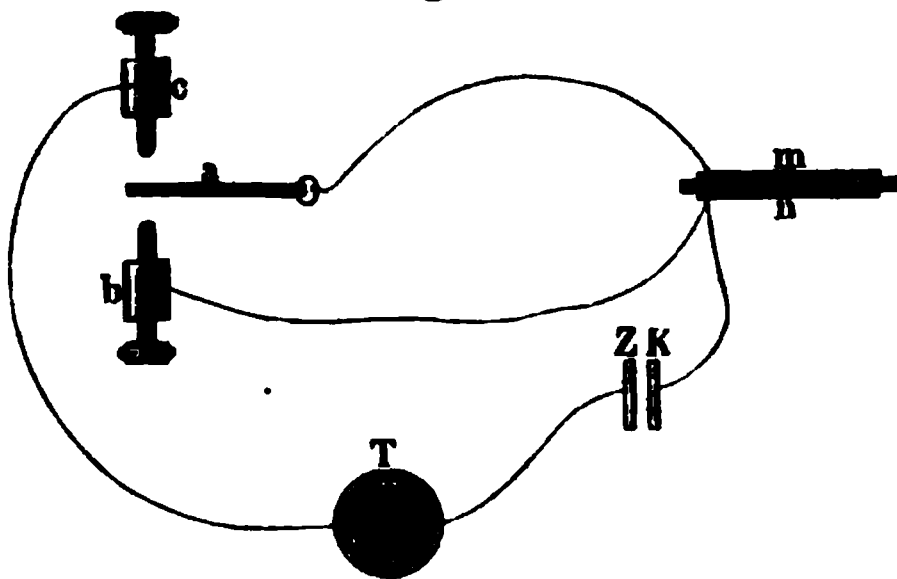


Fig. 34.



Die verschiedenen Drahtverbindungen sind aus den Figuren 33 und 34 ersichtlich. Schlägt in Fig. 33 die Zunge *a* gegen die Schraube *b*, so werden dadurch die Belegungen des Condensators *mn* mit beiden Polen der Säule verbunden und geladen. Schlägt die Zunge gegen *c*, so wird der Condensator durch die Bussole *T* hindurch entladen. Schlägt dagegen in Fig. 34 die Zunge gegen *c*, so wird der Condensator durch die Säule geladen, und zugleich geht der Ladungsstrom durch die Bussole *T*. Beim Anschlagen der Zunge gegen *b* wird der Condensator direct entladen. Im ersten Falle wird an der Bussole die

Intensität des Entladungsstromes, im zweiten die des Ladungsstromes des Condensators gemessen ¹⁾.

¹⁾ Guillemin (Compt. rend. 29, 251, 1849; Pogg. Ann. 79, 332, 1850) verwendet folgenden „Disjunctor“: Auf dem Brette *A*, Fig. 35, sind an einer Axe zwei Scheiben *c* und *c'* von Holz oder Elfenbein befestigt, deren Ränder abwechselnd mit den Metallplatten *d* und *e* ausgelegt sind. Die beiden Scheiben sind durch eine dünne isolirende Holzscheibe von einander getrennt, so dass die Metallplatten *d* und *e* nirgends einander berühren. Gegen die Scheiben *c* und *c'* schleifen die Metallfedern *f*, *g* und *h*, *i*, welche mit den gleichnamigen Klemmschrauben verbunden sind.

Die Pole *ZK*, Fig. 36, einer galvanischen Säule werden mit dem Disjunctor *A*, einem Galvanometer *T* und einem Condensator *mn* in Verbindung gebracht. Der Pol *K* wird mit der Klemmschraube *f*, die Klemmschrauben *g* und *h* werden mit der einen Belegung *m* des Condensators, der Pol *Z* mit der Belegung *n* und dem Galvanometer *T*, und letzteres mit der Klemmschraube *i* verbunden.

Zum Nachweis der Ladung kann der Condensator z. B. aus einem Wachstafel- oder Guttaperchastreifen von etwa 30 cm Breite und $\frac{1}{2}$ bis 1 m Länge bestehen, welcher beiderseits, mit Ausnahme seiner Ränder, mit Stanniol belegt und zusammengefaltet in einen Kasten gelegt wird.

Steht der Disjunctor wie in der Zeichnung, so sind die beiden Belegungen des Condensators durch die auf dem Metallstück *d* schleifenden Federn *f* und *g* und den Draht *Zon* mit den Polen der Säule in Verbindung und laden sich mit Elektrizität. Das Galvanometer *T* ist ausser Verbindung, da die Federn *h*

Der Condensator bestand zuerst aus einem Glimmerblatt, dessen Flächen mit Stanniol belegt waren.

Die Resultate der Versuche sind in voller Uebereinstimmung mit den oben ausgeführten Rechnungen.

Die durch die Intensität des Stromes in der Busssole gemessene Ladung des Condensators ist bei Anwendung einer verschiedenen Anzahl von gleichen (Daniell'schen) Elementen der Anzahl derselben, d. h. der elektromotorischen Kraft oder Potentialdifferenz an den Polen der Säule direct proportional, unabhängig von dem Widerstande der Leitungsdrähte und der Lage des Punktes der Oberfläche des Condensators, mit welchem dieselben verknüpft sind. Sie ändert sich nicht, wenn eine der Belegungen des Condensators oder einer der Pole der Säule abgeleitet wird.

Wird die Säule durch einen langen Draht von Neusilber geschlossen und die eine Belegung des Condensators durch die oscillirende Zunge abwechselnd mit einem Punkte dieses Drahtes und mit dem einen Ende des Drahtes der Busssole verbunden, während das andere Ende des letzteren und die andere Belegung des Condensators mit der Erde verbunden bleibt, so ist die an der Ablenkung der Nadel der Busssole gemessene Ladung des Condensators proportional dem Potential daselbst.

Die Ladung eines aus mehreren Leydener Flaschen gebildeten Condensators ist seiner Oberfläche proportional.

und i auf dem isolirenden Elfenbein schleifen. Wird aber der Commutator gedreht, dass letztere Federn auf der Metallplatte e , die Federn f und g auf Elfenbein schleifen, so ist die Verbindung der Säule KZ mit dem Condensator mn aufgehoben, die Belegungen des letzteren dagegen sind durch die Verbindung $mlhiT$ und noT mit dem Galvanometer vereint. Bei schneller Drehung des Commu-

Fig. 35.

Fig. 36.

tatorn wird abwechselnd der Condensator durch die Säule geladen und durch das Galvanometer entladen. Letzteres zeigt dann einen Ausschlag in Folge des Entladungstromes.

Dasselbe geschieht in Folge des Ladungstromes, wenn das Galvanometer in den Draht Kf eingeschaltet wird, e und i mit der Erde verbunden werden.

Die Ladung ist ferner beim Zusammenlegen einer Reihe von planparallelen Glasplatten, deren beide äusserste Seiten mit Stanniol belegt sind, umgekehrt proportional der Dicke der isolirenden Schicht.

Bezeichnet man daher die (in einer beliebigen Einheit gemessene) elektromotorische Kraft der Säule mit E , die Capacität des Condensators mit C , die Grösse seiner condensirenden Oberfläche mit S , die Dicke der isolirenden Schicht mit e und die Dielektricitätsconstante der letzteren mit D , die an der Bussole gemessene Ladung des Condensators mit Q , so folgt aus den Versuchen, ganz entsprechend den Formeln des §. 123:

$$Q = \text{const. } E \frac{DF}{e}.$$

Senkt man Drähte, welche mit Guttapercha bedeckt sind, in Wasser, oder überzieht sie mit einer Bleihülle, so kann man sie ebenfalls als Condensatoren benutzen, indem man einerseits den Draht, andererseits das Wasser oder die Bleihülle in die Leitung einfügt. Entsprechend der §. 133 und 147 entwickelten Formel über die Capacität eines durch zwei concentrische Cylinderflächen vom Radius r_2 und r_1 und der Länge l begrenzten Condensators ist die am Galvanometer gemessene Ladung wiederum durch die Formel:

$$Q = \text{const. } EDl / \log \frac{r_2}{r_1}$$

dargestellt.

Auch wurden drei Condensatoren von der Form der Franklin'schen Tafel (s. §. 167) zuerst einzeln durch den Apparat mit einer Säule von der elektromotorischen Kraft E verbunden und entladen. Die Ladungen waren $q_1 = EC_1$, $q_2 = EC_2$, $q_3 = EC_3$, wo C_1 , C_2 , C_3 die Capacitäten der Condensatoren sind. Wurden die drei Condensatoren „hinter einander“ verbunden, d. h. die zweite Belegung des ersten mit der ersten Belegung des zweiten, die zweite des zweiten Condensators mit der ersten des dritten, und diese so gebildete „Franklin'sche Batterie“ durch Verbindung der ersten Belegung der ersten und zweiten des dritten mit dem oben erwähnten Apparat untersucht, so ergab sich die Gesammtladung

$$Q = \left(\frac{1}{q_1} + \frac{1}{q_2} + \frac{1}{q_3} \right)^{-1}.$$

Dieses Resultat entspricht ebenfalls der Theorie. So würde nach der Analogie der Capacitätsberechnung mit der des Wärme- oder Elektrizitätsflusses, wenn die Leitungsfähigkeit der drei Condensatoren λ_1 , λ_2 , λ_3 wurde, der Elektrizitätsstrom durch denselben $i_1 = \text{const. } E\lambda_1$, $i_2 = E\lambda_2$, $i_3 = E\lambda_3$ sein und wenn alle drei hinter einander geschaltet wurden $i_{1, 2, 3} = E \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3} \right)^{-1}$. Die Werthe i sind aber den Capacitäten

proportional, ebenso wie die Werthe q , so dass letztere Formel mit der Formel für Q völlig übereinstimmt.

Wird auf die beschriebene Art eine Franklin'sche Tafel, welche nur auf der einen Seite belegt ist, eine nur im Inneren mit Spiegelbelegung versehene Glaskugel oder ein Draht, der frei in der Luft ausgespannt ist, mit der leitenden Oberfläche abwechselnd mit dem einen Pol der Säule und durch das Galvanometer mit der Erde verbunden, während der andere Pol der Säule zur letzteren abgeleitet bleibt, so ersetzen die der nicht belegten Fläche der Franklin'schen Tafel und Glaskugel gegenüber stehenden Wände des Zimmers, oder die unter dem isolirten Draht befindliche Erde die zweiten Belegungen des Condensators, und man erhält gleichfalls Ladungen, die um so bedeutender sind, je näher z. B. die Zimmerwände der unbelegten Seite der Franklin'schen Tafel u. s. f. stehen. So verhält sich ein 1 m langer, 4,23 mm dicker Kupferdraht, der 8 mm hoch über dem Boden ausgespannt ist, wie ein aus einer Glasplatte von 1 mm Dicke gebildeter Condensator, dessen Belegungen je 100 qmm Oberfläche besitzen.

Gaugain¹⁾ benutzt als constante Elektrizitätsquelle einen grossen, 155 aus zwei parallelen Metallplatten bestehenden Condensator, der mit einem Goldblattelektroskop mit planparallelen Glaswänden, dem „Ladungselektroskop“, verbunden ist und so stark geladen wird, dass die Goldblättchen desselben bis zu einem bestimmten Theilstrich einer auf der Glaswand vor ihnen angebrachten Theilung divergiren. Mit demselben werden die zu untersuchenden Condensatoren in Verbindung gebracht. Seine Capacität ist im Verhältnisse zu der der letzteren so gross, dass das Potential sich dadurch nicht wesentlich vermindert; dabei ist die Dichtigkeit seiner Ladung relativ gering, so dass die Elektrizitätsverluste nach aussen ebenfalls klein sind.

Zur Messung der Ladungen der Condensatoren wird, die eine Belegung derselben mittelst eines hinlänglich langen, feuchten, recht glatten Baumwollfadens mit einem „Entladungselektroskop“ verbunden, d. h. mit einem Goldblattelektroskop, vor dessen einem Goldblatt eine auf einem abgeleiteten Metallstab befestigte Metallkugel steht. Das Goldblatt schlägt dann wiederholt an die Metallkugel und entladet so immer gleiche Elektrizitätsmengen. Damit das Goldblatt sich gleich wieder von der Kugel löslöst, wird letztere sauber polirt, nicht gefirnisst oder durch Rothglühen schwach oxydirt. Durch Einschaltung eines feuchten Fadens wird der Zufluss der Elektrizität zum Elektroskop so geregelt, dass man die Zahl n der Entladungen zählen kann.

Um die hierbei in dem Condensator und Elektroskop zurückbleibende rückständige Ladung zu bestimmen, ladet man den Condensator zusammen mit einem viel grösseren Condensator und bestimmt nach Verbindung

¹⁾ Gaugain, Ann. de Chim. et Phys. 64, 174, 1862.

mit dem Elektroskop die Zahl n der Entladungen. Dann ladet man den grossen Condensator noch einmal auf das frühere Potential und bestimmt nach Verbindung mit dem Elektroskop von Neuem die Zahl n_1 der Entladungen; $n - n_1$ ist das Maass für den Rückstand. Ebenso verfährt man mit dem Elektroskop allein, um seinen Rückstand zu messen. Nach der letzten Entladung behalten die Goldblättchen des Elektroskops eine variable Divergenz. Zur Verminderung der dadurch sich ergebenden Ungenauigkeit ist es zweckmässig, die entladenen Elektricitätsmengen, also die Condensatoren, recht gross zu nehmen.

- 156 Ein Condensator, der aus zwei 85 mm im Durchmesser haltenden parallelen kreisförmigen Metallplatten bestand, welche auf Schellackfüssen im Inneren eines Blechcylinders von 160 mm Durchmesser und 180 mm Höhe standen (um die Influenz durch äussere Körper zu vermeiden), ergab, wenn e der Abstand der Platten, L_1 die directe Ladung der Collectorplatte, L_2 die der zuerst zur Erde abgeleiteten durch Influenz bewirkten Condensatorplatte derselben ist:

e	$1/L_1$	$1/L_1 e$	e	$\alpha = L_1/L_2$	$L_2/L_1 e$
10 mm	10	1	7,5	1,352	0,18
20	15	0,75	10	1,452	0,145
30	17,77	0,59	13,5	1,754	0,13
40	18,82	0,47	20	1,933	0,096
50	20	0,40	25,7	2,439	0,095
			30	3	0,10

Die §. 130 entwickelte Beziehung, wonach die Ladung für $L_1 = 1$ (die Capacität) umgekehrt proportional der Entfernung e sein sollte, bewährt sich also nur annähernd, da dieselbe relativ noch zu gross ist, und die vertheilende Wirkung der Blechhülle Störungen verursachen kann. Eine genaue Vergleichung mit der Berechnung von Clausius (§. 135) ist aus letzterem Grunde nicht wohl möglich.

Sollen auch hier die §. 146 ausgesprochenen Beziehungen zwischen Influenz und Leitung bestehen, so muss, wenn der ganze innere Raum des Cylinders mit einer leitenden Lösung gefüllt wird, und die eine Platte, welche vorher geladen wurde, einerseits, die andere Platte und der Kupfercylinder andererseits als Elektroden dienen, das Verhältniss des gesammten Stromes zu den zwischen den Platten fliessenden Stromes-antheilen bei verschiedenen Entfernungen derselben den oben erwähnten Werthen α entsprechen. Gaugain senkte zur Untersuchung dieses Punktes den Apparat in ein mit Kupfervitriollösung gefülltes Glasgefäss und verband die eine Platte einerseits und den Cylinder und die andere Platte andererseits mit Leitungsdrähten, Fig. 35, und bestimmte den

Widerstand r bei verschiedenem Abstände e der Platten vermittelt des Differentialgalvanometers. Sodann wurde der partielle Widerstand zwischen den Platten allein vermittelt der Wheatstone'schen Drahtcombination bestimmt, indem der eine Pol der Säule mit der einen Platte B , der andere Pol durch zwei Drähte SED und SJK mit der Platte A

Fig. 37.

und dem umgebenden Cylinder communicirte, und nun zwischen zwei Punkten K und J dieser Drähte eine Verbindung durch ein Galvanometer hergestellt wurde. Da der Widerstand der Drähte ED und JK gegen den der Flüssigkeiten zu vernachlässigen ist, so verhält sich, wenn die Nadel des Galvanometers auf Null steht, der Widerstand zwischen dem Cylinder und B zu dem Widerstande zwischen A und B wie SJ zu SE . Auf diese Weise fand sich bei verschiedenen Abständen e der Platten das Verhältniss β der (den Widerständen umgekehrt proportionalen) Intensitäten des Gesamtstromes und des zwischen den Platten fließenden Theiles desselben:

e	7,5	10,5	13,5	20	25,7	32,0
β	1,333	1,500	1,666	2,000	2,500	3,000

Mit Berücksichtigung, dass auch in der Kupferlösung eine Polarisation der Elektroden und ein Uebergangswiderstand daselbst auftreten kann, entsprechen die Werthe α und β einander recht gut.

Ferner verwendete Gaugain einen kugelförmigen Condensator, 157 eine Kugel, welche auf einem Schellackfusse stehend von zwei Halbkugeln umgeben war, deren obere zur Verbindung der inneren als Collector dienenden Kugel mit der Elektrizitätsquelle von einem 30 cm weiten Loch durchbohrt war. Die Durchmesser der Kugel und Hülle betrugen bez. 96,5 und 120 mm, 61,5 und 120 mm, 61,5 und 90,5 mm. Die Formel des §. 132 für die Ladung der Kugel bei Ableitung der Hülle $E = V \cdot r_1 r_2 / (r_2 - r_1)$ bestätigte sich. Die Abweichungen von der Rechnung betrugen höchstens 4,34 Proc.

Die Resultate stimmen also mit der Theorie sehr gut.

Bei einem cylindrischen Condensator, gebildet aus zwei etwa 1 m langen conaxialen Blechröhren von 40 und 20 mm Durchmesser, deren innere, etwas kürzere durch Schellackstäbchen in ihrer Lage erhalten wurde, ergab sich entsprechend der Theorie (§. 133) mit Hinzurechnung des Rückstandes die der Influenz entsprechende Ladung der beiden Cylinder ganz gleich, mochte der innere oder äussere als Collector

dienen. Nur wenn der äussere Cylinder direct geladen wird, ist zu seiner Ladung noch die auf seiner äusseren Oberfläche vorhandene freie Elektrizität zuzuzählen, welche er erhielte, wenn der innere Cylinder nicht vorhanden oder isolirt wäre. Derselbe Satz gilt auch, wenn z. B. durch einen dritten äusseren Cylinder eine constante neue Bindung der Elektrizität des äusseren Cylinders eintritt.

Bei verschieden weiten Cylindern von 40, 20, 5 mm Durchmesser waren die Ladungen, entsprechend der Theorie bei gleichem Verhältniss r_2/r_1 der Radien der Cylinder die gleichen, bei verschiedenem proportional dem Verhältnisse der Logarithmen von r_2/r_1 .

- 158 Die Ladungen L von excentrisch-cylindrischen Condensatoren von 1 m Länge und 10 und 8 mm Durchmesser ergaben sich, als der Abstand der Axen λ betrug, wenn dieselbe bei conaxialer Stellung gleich 1000 gesetzt wird:

λ	0	17,5	20	23	25	27	30
L beob.	1000	1137	1155	1241	1310	1482	1724
L ber.	1000	1127	1169	1250	1330	1479	1729

Also auch hier stimmt die Beobachtung mit den Berechnungen von Blavier (§. 134).

- 159 Eine fernere Methode ist die folgende: Man bestimmt zuerst die Capacität C_e eines Elektroskops oder Elektrometers, z. B. des Hankel'schen oder Thomson'schen Quadrantelektrometers (siehe das folgende Capitel). Auch könnte man hierzu eventuell eine Drehwaage verwenden. Im ersten Falle verbindet man das Goldblatt des Hankel'schen Elektrometers mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten galvanischen Säule und bestimmt nach Loslösung derselben den Ausschlag α_e . Dann verbindet man das geladene Elektrometer durch einen sehr dünnen, an Schellackhaltern befestigten Draht mit der einen Belegung eines aus einer Kugel und einer ihr concentrischen Kugelschale gebildeten Condensators, dessen andere Belegung abgeleitet ist. Hierbei theilt sich die Gesamtladung zwischen dem Elektroskop und dem Condensator im Verhältniss ihrer Capacitäten. Man bestimmt wieder den Ausschlag α_a . Ist die aus seinen Dimensionen zu berechnende Capacität des Kugelcondensators C_a , so ist:

$$\frac{\alpha_e}{\alpha_a} = \frac{C_e + C_a}{C_e}, \text{ oder } C_e = C_a \frac{\alpha_a}{\alpha_e - \alpha_a},$$

wo die Ausschläge, wenn sie den Ladungen nicht proportional sind, entsprechend corrigirt sind.

Bei Anwendung des Quadrantelektrometers leitet man das eine Quadrantenpaar ab und verbindet das andere, ganz ebenso wie das Goldblatt des Hankel'schen Elektrometers erst mit dem Pol der Säule und dann mit dem Kugelcondensator. Auch kann man beide Quadrantenpaare erst mit beiden Polen der Säule und dann mit beiden Belegungen

des Condensators verbinden. Man könnte letzteren im ersten Falle auch durch eine Kugel von bekanntem Radius ersetzen, die mit dem geladenen Goldblatt oder den Quadranten verbunden wird, indess ist wegen der Influenz der äusseren Körper auf die Kugel diese Methode unsicher.

Will man die Capacität C_k eines beliebigen Körpers bestimmen, so isolirt man ihn und verbindet ihn mit dem geladenen Quadrantenpaare des Elektrometers, dessen Capacität C_e bestimmt ist, durch einen dünnen Draht. Ist dadurch der Ausschlag der Nadel von α_e auf α_k reducirt, so ist wieder:

$$C_k = C_e \frac{\alpha_e - \alpha_k}{\alpha_e} \quad 1).$$

Auch kann man den Körper durch Verbindung mit dem einen Pol 160 einer andererseits abgeleiteten galvanischen Säule auf ein bestimmtes Potential V bringen, ihn mit dem einen Quadrantenpaar des Elektrometers verbinden, dessen anderes Quadrantenpaar abgeleitet ist, und den Ausschlag α_1 bestimmen. Man entladet das Elektrometer, verbindet den Körper nochmals mit dem Pol der Säule, um ihm das frühere Potential zu ertheilen, löst ihn vom Pol los und verbindet ihn mit der einen Belegung eines andererseits abgeleiteten Condensators (Kugel) von bekannter Capacität C_a . Trennt man ihn von letzterem und setzt ihn nun wieder mit dem Elektrometer in Verbindung, welches dabei den Ausschlag α_2 zeigt, so verhält sich $\alpha_1 : \alpha_2 = C_a + C_k : C_a$, woraus C_k zu bestimmen ist.

Zur Bestimmung der Capacität von Condensatoren können hierbei auch beide Belegungen derselben mit den beiden Quadrantenpaaren des Elektrometers, bez. beiden Belegungen eines Condensators von bekannter Capacität verbunden werden.

Bei allen diesen Bestimmungen ist die Voraussetzung gemacht, dass die Vertheilung der Elektricität auf dem Goldblatt, den Quadranten, dem Condensator und den mit dem einen oder anderen verbundenen Körpern bei ihrer Verbindung unter einander die gleiche bliebe, wie wenn sie einzeln für sich geladen würden, dass also der Verbindungsdraht nicht wesentlich geladen wäre, was eigentlich nicht statthaft ist.

Mittelst dieser Methode hat Angot²⁾ z. B. durch Verbindung des 161 Elektrometers mit einem Kugelcondensator, dessen Belegungen die Radien 39,5 und 62 mm hatten, dessen Capacität also 109 war, viermal die Capacität seines Elektrometers bestimmt. Die Werthe schwankten nur von 429 bis 435.

In ähnlicher Weise hat er die Capacität C von zwei grösseren Kugeln von den Radien 125; 106,53 mm bestimmt, dann an dieselben kleinere Kugeln vom Radius r_1 (106; 53; 39,2 mm) gelegt, und die Capa-

¹⁾ Eine andere Methode von Roiti, Atti del R. Istituto Veneto [6], 2, 1884. Beibl. 8, 867 s. im Capitel „Ohmbestimmungen“. — ²⁾ Angot, Ann. sc. de l'École Normale [2] 3, 253, 1874. Mascart, Traité 1, 449, 1876.

capacitäten C_1 der Systeme bestimmt. Je kleiner die letztere ist, desto weniger ändert sich die Influenz der umgebenden Körper bei beiden Versuchen und desto besser stimmen die Beobachtungen mit den Berechnungen von Plana. Die beobachteten Verhältnisse C/C_1 differirten von der berechneten nur um 1 bis 5,9 Proc.

Cylinder vom Radius $r_1 = 50$ mm, von der Länge $l = 10$ bis 236 mm und dem Radius $r = 29$ mm, der Länge $l = 100$ mm und dem Radius $r = 100$ mm, welche an ihren Enden von ebenen Platten begrenzt waren, wurden in der Mitte eines Zimmers, möglichst fern von anderen Gegenständen an einem Seidenfaden aufgehängt und ihre Capacität C gemessen, ebenso wie nachher die von Kugeln von nahe gleichem Volumen, die an ihre Stelle gebracht wurden. Das Verhältniss der durch die in beiden Fällen gleiche äussere Influenz modificirten Capacitäten war dann nahezu das der wirklichen. Da die Capacität der Kugeln bekannt war, konnte die der Cylinder (C) bestimmt werden. Zur Berechnung der Resultate diente die empirische Formel

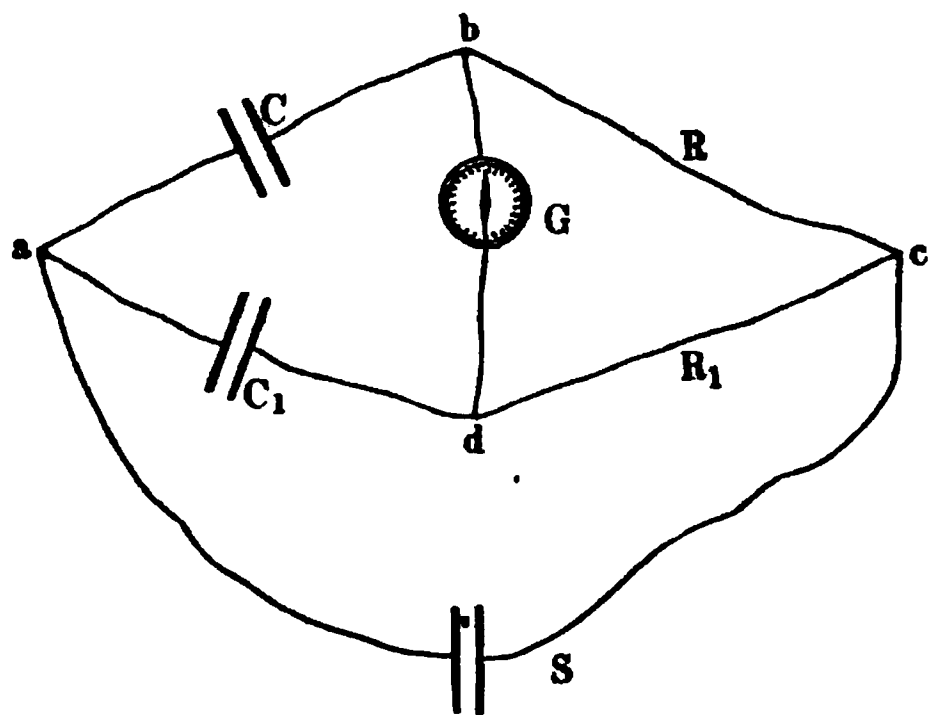
$$C = \frac{2r}{\pi} + \frac{l}{2 \log \left(4 + \frac{l}{r} \right)},$$

welche der für die Capacität einer kreisförmigen Platte und der für einen unendlichen Cylinder nachgebildet ist und mit den Beobachtungen sehr gut übereinstimmt ¹⁾.

162 Noch andere Methoden zur Bildung der Capacität rühren von Glazebrook her.

Glazebrook ²⁾ schaltet die zu vergleichenden Condensatoren, deren Capacitäten C und C_1 seien, in die mit dem einen Pol der Säule S

Fig. 38.



(Fig. 38) verbundenen Zweige ab und ad der sogenannten Wheatstone'schen Drahtcombination ein und ändert die Widerstände R und R_1 der Zweige bc und cd so ab, dass beim Schliessen des Zweiges aSd durch einen Schlüssel das in die Brückenleitung bd eingefügte Galvanometer G keinen Ausschlag zeigt. Dann verhalten sich $C : C_1 = R_1 : R$.

Zur Erzielung grosser Empfindlichkeit müssen R und R_1

¹⁾ Die Versuche von Harris (Phil. Mag. [4] 13, 204, 1856) über die Capacität von Kugeln und Platten u. s. f. lassen keine einfache Deutung zu. —
²⁾ Glazebrook, Phil. Mag. [5] 11, 370, 1881. Beibl. 5, 602.

gross und der Widerstand G des Brückenzweiges mit dem Galvanometer muss sein $G = R + R_1$.

Isolirt einer der beiden Condensatoren nicht vollständig und zeigt das Galvanometer, dessen Constante k sei, eine permanente Ablenkung δ . Ist E die elektromotorische Kraft der Kette, so folgt

$$C = C_1 \frac{R_1}{R} \left(1 - \frac{2 G k}{E} \tan \delta \right).$$

Findet eine Absorption im Condensator statt, d. h. eine langsame Entladung der Elektrizität durch das Dielektricum, so wirkt sie wie eine mit der Zeit veränderliche Leitung desselben. Sind ϱ und ϱ_1 die derselben entsprechenden Widerstände zur Zeit der Schliessung, so ist annähernd $C = C_1 R_1 / R \cdot (1 - 2 R_1 / \varrho_1 - R / \varrho)^1$.

Nach einer weiteren Methode.²⁾ wird endlich ein Condensator durch 163 eine Säule von bekanntem Potential geladen und durch ein ballistisches Galvanometer entladen. Der Ausschlag sei d_1 . Dann wird die Säule dauernd durch einen Widerstand R und das Galvanometer geschlossen. Der Widerstand wird abgeändert, bis der jetzt erfolgende dauernde Ausschlag d_2 nahezu gleich d_1 ist. Ist T die Schwingungsdauer der Nadel, R der Gesamtwiderstand bei der zweiten Schliessung, so ist die Capacität $C = T d_1 / 2 \pi R d_2$. Hierbei muss d_1 wegen der Dämpfung durch Beobachtung des logarithmischen Decrements corrigirt werden, R sehr gross sein, damit d_2 nahe gleich d_1 ist. Um dies zu vermeiden, lässt Ayrton den constanten Strom nur eine sehr kurze Zeit wirken, und verwendet, um den Einfluss der Torsion zu beseitigen, dünne Fäden von Quarz, wie sie zuerst Boys hergestellt hat.

Leitet man einen Pol einer Säule oder einer Influenzelektrisirmaschine 164 ab, und verbindet denselben mit dem anderen isolirten Pol durch einen homogenen, gleichförmigen Leiter, so kann man zwei Körper durch Verbindung mit zwei Punkten desselben auf Potentiale V_1 und V_2 laden,

¹⁾ Aehnlich Gott, Journ. Tel. Eng. 10, 278, 1881; Beibl. 5, 674, welcher nur die Condensatoren in die Zweige ab und bc , die Widerstände in die Zweige ad und cd einschaltet und auch in dem Brückenzweig bd einen Schlüssel d anbringt, der erst einige Zeit nach Schliessen des Kettenzweiges aSc geschlossen wird, um den Condensator längere Zeit zur Ladung zu lassen. Das Verhältniss ist das frühere. Hat indess das Dielektricum des einen Condensators, z. B. eine bestimmte Leitfähigkeit k_2 , so ändern sich die Bedingungen. Auch ist die Selbstinduction der Leiter zu berücksichtigen. Statt der Galvanometer kann auch ein Telephon und dem entsprechend ein Inductorium vom Kreise aSc verwendet werden. Rimington, Phil. Mag. [5] 24, 294, 1887. Beibl. 12, 76. Vgl. auch J. C. McConnel, Proc. Cambr. Phil. Soc. [3] 5, 211, 1885. Beibl. 9, 591. Andere Methoden von Fison, Bull. de la Soc. Internat. des Electr. 5, 379, 1888. Beibl. 13, 230.

²⁾ Ayrton, vgl. auch eine Abänderung Waghorne, Phil. Mag. [5] 27, 69, 1889; Beibl. 13, 247, bei der man den Ausschlag beim Stromschluss beobachtet.

welche sich wie die Abstände a_1 und a_2 jener Punkte vom abgeleiteten Pol verhalten (s. w. u.). Wählen wir diese Punkte so, dass bei Lösung der Körper von denselben und Einsenken in eine mit einem Elektroskop verbundene Blechhülle ersteres gleiche Ladung zeigt, so verhalten sich die Capacitäten der Körper umgekehrt wie $a_1 : a_2$ ¹⁾).

- 165 Durch die Condensatorwirkung kann die Vertheilung der Elektrizität in einander gegenübergestellten, theilweise elektrisch geladenen Körpern verändert werden, wie wir dies schon bei der Berechnung der Elektrizitätsvertheilung auf einander gegenüber stehenden Kugeln erwähnt haben.

Ein häufig vorkommendes Beispiel dieser Art liefert ein vielfach von P. Riess ²⁾ benutzter Condensator. Derselbe bestand aus zwei an den Rändern abgerundeten parallelen und conaxialen Scheiben, der

Fig. 39.

Collectorplatte *A* und der Condensatorplatte *B* von Messing von 81,6 Par. Lin. (18,4 cm) Durchmesser und $\frac{17}{24}$ " (0,16 cm) Dicke, die in ihrer Mitte cylinderförmige, an ihrem Ende halbkugelförmig abgerundete Fortsätze von $14\frac{3}{8}$ " (3,2 cm) Länge und $11\frac{7}{24}$ " (2,5 cm) Durchmesser trugen. Letztere waren von der Seite eingebohrt und daselbst auf 98" (22,1 cm) hohe, mit Schellack lackirte Glasstäbe aufgesetzt. Die Fort-

¹⁾ Vgl. Trouton, Proc. Roy. Dubhn. Soc. Nr. 5, 6, 110, 1886. Beibl. 18, 520. — ²⁾ Riess, Reibungselektricität 1, 305 u. figde. Pogg. Ann. 73, 379, 1848.

sätze waren ausserdem der Länge nach durchbohrt. In den Fortsatz von A wurde ein Draht f von einer bestimmten Länge l eingesetzt, der am Ende eine Metallkugel α von einem bekannten Durchmesser d trug. Der Fortsatz von B trug ebenfalls einen geraden Draht, welcher am Ende zur Erde abgeleitet war. Der die Scheibe A tragende Glasstab stand auf einem getheilten Schlitten, so dass A gegen B verschoben werden konnte. Der B tragende Glasstab war auf einem Charnier aufgestellt, welches gestattete, die Platte B zurückzulegen und so aus der Wirkungssphäre von A zu entfernen. Die Versuche wurden mit gepaarten Prüfungskugeln von 2,3 mm Radius angestellt und die alternirenden Beobachtungen auf gleiche Zeit reducirt.

Wird Platte A durch Verbindung mit einer Elektrizitätsquelle von einem bestimmten Potential, z. B. einer geladenen Leydener Flasche, positiv geladen und letztere entfernt, so vertheilt sich die Elektrizität auf ihr in grösster Dichtigkeit auf ihren Rändern, auf dem Stabe f und Kugel α . Wird Platte B , welche mit der Erde verbunden ist, an A herangeschoben, so wird auf der der Platte A zugekehrten Seite von B negative Elektrizität durch Influenz angehäuft, während die positive in den Erdboden entweicht. Durch die Anziehung der negativen Elektrizität in B wird die positive des Systems von A gegen die B zugekehrte Fläche desselben hingezogen, so dass auf Kugel α , Stab f und an den Rändern der Platte die Dichtigkeit geringer wird. Die Vertheilung der Elektrizität hat sich also geändert. Untersucht man durch ein Probefleischchen oder eine Probekugel die elektrische Dichtigkeit D_v und D_n an einem bestimmten Punkte des Systems A vor und nach der Annäherung der abgeleiteten Platte B , so kann das Verhältniss $n = D_n/D_v$ je nach der Lage der berührten Punkte ein sehr verschiedenes sein.

In der That muss die Dichtigkeit an den einander gegenüber liegenden Punkten vermehrt, an von einander abgelegenen vermindert worden sein.

Wird nach Annäherung der Condensatorplatte an die Collectorplatte der letzteren durch irgend eine Elektrizitätsquelle Elektrizität zugeführt, so vertheilt sie sich wie die schon auf derselben aufgehäuften. Um dabei die Dichtigkeit D_n der Elektrizität an einem bestimmten Punkte auf diejenige D_v zu bringen, welche der Punkt vor Annäherung der Collectorplatte besass, muss von einer Quelle von bestimmtem Potential der Platte A mehr Elektrizität zugeführt werden, bis die Elektrizitätsmenge auf A im Verhältniss von $z = D_v/D_n$ gesteigert wird. Man bezeichnet diese Zahl mit dem Namen der Verstärkungszahl. Dieselbe gilt nur für den betreffenden Punkt und kann ebenso wie die Veränderung der Dichtigkeit an verschiedenen Punkten des Collectorsystems eine verschiedene sein.

Indem Riess mittelst gepaarter Prüfungskugeln nach Reduction auf dieselbe Zeit die Ladung an verschiedenen Stellen der Scheiben untersuchte, fand er, dass die Veränderung der elektrischen Dichtigkeit durch

Annäherung der Condensatorplatte bei grossen Platten grösser ist als bei kleinen, am Rande der Scheibe kleiner als auf der an dieselbe angesetzten Kugel. Die Länge des die letztere tragenden Drahtes hat bei grösseren Entfernungen der Scheiben wenig Einfluss; bei Annäherung derselben nimmt aber bei grösserer Kürze des Drahtes die Dichtigkeit durch die Condensation schneller ab. Liegt der Ableitungsdraht der Condensatorplatte parallel, so ist die Verminderung der Dichtigkeit auf der Collectorplatte grösser. Die Dichtigkeit ist nicht dem Abstände der Platten proportional, sondern nimmt langsamer zu, als derselbe ¹⁾).

6. Anwendungen von Ansammlungsapparaten. Leydener Flasche, Condensator, Duplicator.

a) Kleist'sche oder Leydener Flasche.

166 Die Aenderung der Vertheilung der Elektricität in einer Collectorplatte durch Annäherung einer mit der Erde verbundenen Condensatorplatte ist in zwei verschiedenen Arten verwerthet worden.

Ladet man ein Leitersystem, wie z. B. das der Collectorplatte *A* des §. 165 beschriebenen Condensators, immer stärker, so erlangt zuletzt die Elektricität an der stärkst gekrümmten Stelle eine so grosse Dichtigkeit, dass eine Abgabe an die umgebenden Körper daselbst eintritt. Hierdurch ist eine Grenze für die Elektricitätsmenge gegeben, die man unter den obwaltenden Umständen dem System mittheilen kann. Nähert man aber der Platte *A* die abgeleitete Condensatorplatte, und ist z die Verstärkungszahl für jene Stelle, so kann man dem System *A* eine z mal grössere Elektricitätsmenge zuführen, ehe die Dichtigkeit an der kritischen Stelle die frühere geworden ist.

Nähert man dann der Platte *A* einen Leiter, z. B. eine Metallkugel, die durch irgend eine Leitung mit der Erde verbunden ist, so findet erst bei z facher Elektricitätsmenge in der Collectorplatte ein Funkenübergang zu der abgeleiteten Kugel statt und durch die Leitung zur Erde

¹⁾ Weitere Versuche hierüber sind von P. Riess (l. c.) angestellt worden, indem der Fortsatz der Collectorscheibe mit der einen Kugel eines Funkenmikrometers verbunden wurde, dessen andere Kugel ebenso wie die Condensatorplatte zur Erde abgeleitet war, und die Schlagweite bestimmt wurde, innerhalb deren unter verschiedenen Verhältnissen die Funken übergingen. Vernachlässigt man die Aenderung der elektrischen Vertheilung bei verschiedenen Entfernungen der Kugeln des Funkenmikrometers, so sind die Schlagweiten den elektrischen Dichten an der mit der Collectorplatte verbundenen Kugel proportional. Die Versuche ergeben im Wesentlichen dieselben Resultate wie oben, haben aber nur ein individuelles Interesse, da sich die Bedingungen je nach der Grösse, Lage und Gestalt der Condensatorplatten, Verbindungsdrähte und Kugeln ändern.

fliesst die z fache Elektricitätsmenge wie vorher; vorausgesetzt, dass die Annäherung der abgeleiteten Kugel die elektrische Vertheilung des Collectorsystems in beiden Fällen nicht wesentlich, oder doch in gleicher Weise ändert.

In vielen Fällen fügt man zwischen die Condensator- und Collectorplatte einen Nichtleiter, eine Glas-, Paraffin-, Glimmer- oder Hartgummiplatte, welche den directen Uebergang der Elektricität zwischen beiden Platten hindert, indess auch Complicationen einführt.

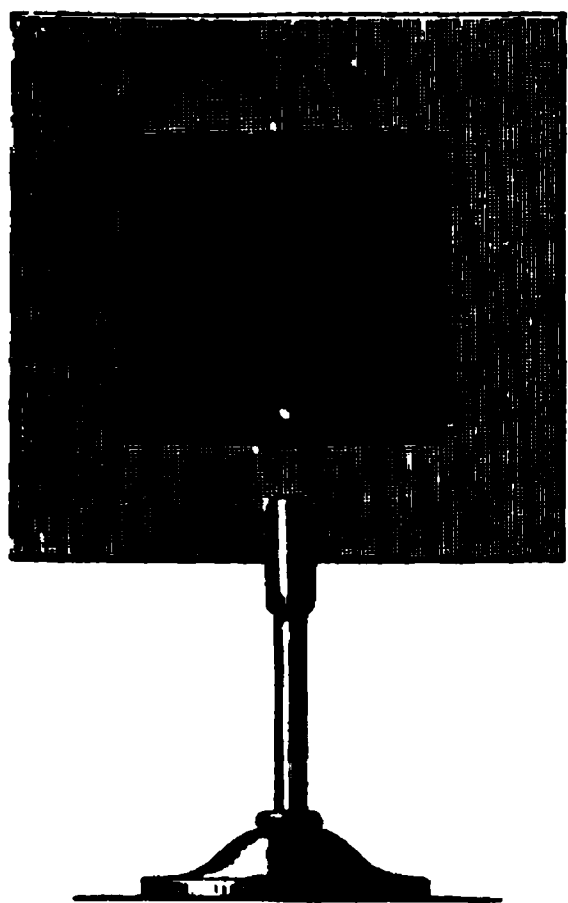
Der erste Apparat dieser Art ist vom Prälaten Kleist¹⁾ in Camin 167 aus einer mit einigen Tropfen Alkohol oder Quecksilber gefüllten Medicinflasche hergestellt worden, in deren Kork ein Nagel gesteckt war; und welche in der Hand gehalten wurde. Der Nagel wurde mittelst des

Conductors der Elektrisirmaschine geladen. Die das Glas innen benetzende Flüssigkeit diente hier als die eine, innere Belegung, als Collector; die Hand als die andere, äussere Belegung, als Condensator. Bei Berührung des Nagels mit der anderen Hand erfolgte eine Erschütterung.

Wird die Kleist'sche Flasche nicht in der Hand gehalten, also aussen nicht abgeleitet, so erhält man die Erschütterung nicht. Die Nothwendigkeit dieser äusseren Berührung wurde zuerst von Gralath²⁾, dann auch von Allaman und Musschenbroek³⁾ in Leyden festgestellt. Die Flasche wird daher auch als Leydener Flasche bezeichnet.

Der Ladungsapparat wird jetzt in verschiedener Art geformt; einmal nach dem Vorgange von Sweeton⁴⁾ aus Scheiben von gut isolirendem Fensterglas, die auf beiden Seiten bis auf einen zollbreiten Rand mit Stanniol beklebt werden, Fig. 40. Der Rand wird mit Schellack- oder Siegelackfirniss lackirt. Mehrere dieser „Franklin“-schen Tafeln werden hinter einander in einem Rahmen aufgestellt, und ihre je nach der einen oder anderen Seite gerichteten Belegungen durch Drähte unter einander verbunden. Hierzu ist an jede Belegung ein in einen Ring oder eine durchbohrte Kugel endender Draht geklebt, durch welche ein gemeinsamer, alle verbindender Draht gesteckt wird. — Auch hat man, da mit

Fig. 40.



¹⁾ Kleist, Versuche und Abhandl. der naturf. Ges. in Danzig 2, 407, 11. Oct. 1745. — ²⁾ Gralath, Versuche und Abhandl. der naturf. Ges. zu Danzig 2, 442, s. Einleitung. — ³⁾ Musschenbroek, Mém. de l'Acad. de Paris 174, 2. — ⁴⁾ s. Franklin, Sämmtliche Werke (deutsch) 1, 48, Dresden 1780. Die Theorie ist in einem Briefe d. d. 1. Sept. 1747 enthalten, ibid.

abnehmender Entfernung der Belegungen die Verstärkungszahl wächst, statt der Glasplatten dünne Glimmerplatten¹⁾ verwendet.

168 Ferner hat man Glaszylinder, Bechergläser, Fig. 41, innen und aussen, auch am Boden mit Stanniolblättern²⁾ bis auf etwa drei Viertel ihrer Höhe mittelst dünnen Stärkekleisters beklebt. Ein durch zwei in die Cylinder passende Holz- oder Korkscheiben hindurchgeführter, oben mit einer Metallkugel, dem „Knopf“, versehener Draht wird mit den Scheiben in die „Flasche“ hineingesteckt. Die untere Scheibe ist mit

Fig. 41.

Stanniol beklebt und ruht auf dem Boden, die obere wird lackirt und hält sich mittelst seitlicher, nach unten gerichteter Messingfedern in der Höhe des oberen Randes der inneren Belegung. Auch hier wird der freie Rand der Flasche mit Schellack- oder Siegelackfirnis überzogen. Bringt man den Knopf an den positiven oder negativen Conductor der Elektrisirmaschine, so kann man bei Ableitung der äusseren Belegung die Flasche laden. Ohne diese Ableitung erhält sie kaum mehr Elektrizität, als wenn die innere Belegung für sich allein geladen würde, da jetzt die beiden in der äusseren Belegung vertheilten Elektrizitäten nahe bei einander verweilen. — Hat die Elektrisirmaschine nur einen positiven Conductor, so hält man die Flasche, um sie negativ zu laden, am Knopf oder leitet denselben ab und verbindet die nunmehr isolirte äussere Belegung mit dem Conductor. Grössere Flaschen setzt man beim Laden auf einen mit Glasfüssen versehenen Tisch, einen Isolirschmel³⁾.

¹⁾ Nicholson, Journ. 5, 216. Gilb. Ann. 23, 274, 1806.

²⁾ Bleifolie wurde als Belegung zuerst von Watson, Phil. Trans. 1748, p. 53, benutzt. Bevis, Phil. Trans. 1748, p. 60.

³⁾ Zum Laden der Leydener Flasche mittelst einer Influenzmaschine verbindet man den einen Conductor derselben — am besten unter Einschaltung einer kleinen Funkenstrecke zwischen zwei Spitzen, um die Spannung zu erhöhen, mit der Erde, den anderen hinlänglich weit vom ersten entfernten mit der andererseits abgeleiteten Flasche. Weinhold, Ztsch. f. math. und phys. Unterr. 1, 263, 1888. Beibl. 13, 708. — Bei den sogenannten Sperrflaschen hat man durch die Holzscheiben einer gewöhnlichen Flasche eine beiderseits offene Glasröhre gesteckt, durch welche der bis auf den Boden der Flasche reichende Draht geführt wird. Ist die Flasche geladen, so kann man mittelst eines Glashekens den Draht entfernen und so die Entladung der Flasche verhindern. — Um eine Leydener Flasche von variabler Capacität herzustellen, hat Boys (Phil. Mag. [5] 7, 108, 1879; Beibl. 3, 283) eine unten geschlossene Glasröhre aussen auf ein Drittel ihrer Länge mit Stanniol beklebt und in dieselbe ein aussen mit Stanniol belegtes Reagirglas mehr oder weniger tief eingesenkt, welches an einem Draht befestigt ist.

Grössere Condensatoren hat man aus zwei etwa 1 bis 1,2 m langen, 0,3 m breiten Kautschukstreifen und zwei abwechselnd mit ihnen geschichteten, beiderseits etwa 3 cm schmälern Stanniolstreifen hergestellt, welche zu einer Rolle zusammengewunden werden. Die Stanniolstreifen werden so gelegt, dass sie an den entgegengesetzten Enden über die Kautschukstreifen hervortragen und dort mit Leitungsdrähten verbunden (Guthrie, Phil. Mag. [4] 42, 447, 1871). —

Will man Condensatoren von grosser Capacität herstellen, wozu man grosser Oberflächen bedarf, so vereint man eine Anzahl Flaschen zur Batterie. Die Flaschen werden in einem viereckigen, mit Stanniol ausgeklebten Kasten neben einander gestellt und durch die durchbohrten Knöpfe derselben Drähte gesteckt (s. Fig. 42). — An ihre Enden können

Fig. 42.

eventuell Metallkugeln angeschraubt werden. Andere Drähte werden quer über die ersten gelegt, oder auch durch die durchbohrten Endkugeln der ersten Drähte geschoben. Man kann so beliebig viele Flaschen neben einander verbinden.

Auch stellt man nach Riess¹⁾ um eine Flasche, z. B. von 0,27 qm Belegung, Fig. 43, sechs gleiche im Kreise herum auf ein mit Stanniol bekleidetes kreisrundes,

Fig. 43.

auf Glasfüssen stehendes Brett. Das Brett trägt eine Klemmschraube zur Aufnahme von Leitungsdrähten. Die Kugeln der äusseren Flaschen bilden Charniere, in denen sich S-förmige, am Ende mit Kugeln versehene Metallstäbe drehen. Die Kugeln legen sich an die etwa 10 cm im Durchmesser haltende Kugel der mittleren Flasche an, die dazu an den betreffenden Stellen halbkugelförmig angeschliffen ist. Ein von letzterer Kugel nach aussen führendes Metallrohr mit

$\frac{1}{16}$

Kugel am Ende dient zur Verbindung der inneren Belegung mit anderen Körpern.

Viel zweckmässiger sind ähnliche Condensatoren aus Glimmerblättern. Die Condensatoren, bei denen Wachstuch oder gefirnissetes Papier als Isolator angewendet wird, hat man wegen des häufigen Durchschlagens der Funken durch jene Stoffe so ziemlich verlassen.

¹⁾ Riess, Reibungselektricität 1, 351.

- 170 Da die Elektrizitätsmenge, welche der inneren Belegung zugeführt ist, der in der äusseren Belegung durch Influenz erzeugten gleichnamigen proportional ist, so lässt sich die erstere bestimmen, indem man z. B. in die Klemmschraube des die Batterie tragenden isolirten Tisches einen in eine Kugel endenden Draht einsetzt, der Kugel eine gleiche Kugel in einer bestimmten Entfernung gegenüberstellt, welche am Ende eines mit

Fig. 44

der Erde verbundenen Drahtes angebracht ist und die Anzahl der zwischen den Kugeln übergelenden Funken zählt. Die in die Batterie eingeführte Elektrizitätsmenge ist dieser Zahl proportional.

Auch verbindet man mit der isolirten äusseren Belegung der zu ladenden Batterie durch einen in die Klemmschraube eingesetzten Draht die innere Belegung einer kleinen Leyden-Flasche von etwa 1000 qcm Oberfläche, deren Kugel eine

zweite Kugel *b* auf eine messbare Entfernung durch einen isolirten Schlitten genähert werden kann. Der Schlitten wird durch einen dünnen Kupfer- (nach Riess Platin-) draht, der auch auf einen Glasstab gewickelt sein kann, mit der äusseren Belegung der kleinen Flasche verbunden. Dieser Apparat ist die Lane'sche Maassflasche ¹⁾, Figur 44. Die Kugeln lassen sich zweckmässig auf verticalen conischen Zapfen drehen, um die durch Funkenübergang abgenutzten Stellen durch andere ersetzen zu können. Am besten bedient man sich polirter Kupferkugeln. Die Kugeln stehen höchstens im Abstände von 2 bis 3 mm von einander. Auch hier ist die in die Batterie eingeführte Elektrizitätsmenge der Zahl der Funken proportional, welche zwischen den einander gegenüberstehenden Kugeln der Maassflasche während der Ladung übergehen ²⁾.

¹⁾ Vgl. Lane, zuerst in einem Briefe an Franklin 15. Oct. 1766, Phil. Transact. 1767, p. 451. — Espinasse hat eine ähnliche Flasche am 12. Mai 1767 beschrieben, Phil. Transact. 1767, p. 186. Die hier beschriebene Construction von Riess, Reibungselektricität 1, §. 386, 370, s. auch Pogg. Ann. 40, 324, 1837.

²⁾ Unzweckmässig ist es, die Maassflasche mit dem die Batterie ladenden Conductor, die vor ihrem Knopf stehende, nunmehr isolirte Kugel mit der

Zur Verbindung der inneren und äusseren Belegung der Batterie 171 dient der Auslader, Fig. 45, ein an einem Glasstabe *m* befestigtes



Fig. 45.

Kugelgelenk *c*, in welchem sich zwei etwas gebogene, am Ende mit Metallkugeln *a*, *b* versehene Drähte drehen. Man legt die eine Kugel an die äussere Belegung und bringt die andere an die innere, wobei eine Funkenentladung erfolgt. Zweckmässig ersetzt man hierbei nach Riess¹⁾ den einen zur äusseren Belegung führenden Draht des Entladers durch einen geraden Glasstab, um den ein etwa 3 m langer, 0,1 mm dicker Platin- (Neusilber-) draht gewunden ist, welcher die an das Ende des Glasstabes aufgekittete Kugel mit dem Kugelgelenk verbindet. Durch diese Einrichtung wird die Entladung verzögert und die Durchbohrung der äusseren Stanniolbelegung durch Funken vermieden.

Will man die elektrischen Entladungsströme der Batterie durch 172 verschiedene Körper, welche in ihren „Schliessungskreis“ eingefügt sind, hindurchleiten, eventuell dieselben der Einwirkung der elektrischen

Fig. 46.

Funken aussetzen, so dient dazu der Henley'sche Auslader, Fig. 46. Zwei Glasfüsse *kk* auf einem Brett tragen mit Klemmschrauben ver-

inneren Belegung der ausserhalb abgeleiteten Batterie zu verbinden, da bei allmählicher Ladung der letzteren die Funken zwischen den Kugeln der Maassflasche erst bei immer stärkeren Ladungen des Conductors übergehen, ihre Zahl also nicht der in der Batterie angehäuften Quantität Elektricität proportional ist (vgl. Harris, Phil Transact. 1834 und a. a. O.).

¹⁾ Riess, Reibungselekt. 1, 351.

sehene Metallhülsen und in diesen drehbare, verticale Metallzapfen, die durch Schrauben festzustellen sind. Auf die Zapfen sind Charniere r, s mit Metallröhren aufgesetzt, in welchen Metalldrähte $c d, g f$ durch blosse Reibung oder auch durch seitliche Schrauben in verschiedenen Lagen festgestellt werden können. Die Drähte sind an ihren einen Enden mit Kugeln oder Ringen, an den anderen mit Klemmschrauben versehen, in welche Stäbe mit Kugeln, Spitzen, Platten, Leitungsdrähte u. s. f. eingefügt werden können. Die Belegungen der Batterie werden mit den Klemmschrauben auf den Glasfüßen verbunden. Körper, die der Einwirkung der Funken ausgesetzt werden sollen, werden auf ein isolirtes Tischchen zwischen die Enden der Stäbe gebracht. Man kann auch den einen Glasstab des Apparates auf einen getheilten Schlitten setzen und so die an die Stäbe geschraubten Körper in messbare Entfernungen von einander bringen.

- 173 Endlich hat Riess ¹⁾ einen bequemen Fallapparat, Fig. 47, zur Entladung der Batterie angegeben. Eine auf einem Metallzapfen drehbare,

Fig. 47.

etwa 4 cm dicke Metallkugel steht auf einem lackirten Glasstabe und kann mit der inneren Belegung der Batterie durch eine Klemmschraube und einen Draht verbunden werden. Vor der Kugel dreht sich in einem ebenfalls auf einen Glasstab gekitteten Charnier ein Metallstab von etwa 25 cm Länge und 8 bis 9 mm Dicke, der in eine 30 mm dicke Kugel endet. Der Stab wird durch eine an das Charnier angeschraubte Klemme mit der Leitung verbunden. Ein Stift hält den Draht fest, dass seine Kugel in einer bestimmten Entfernung von der festen Kugel verbleibt. Wird dieser durch einen daran geknüpften

Faden mit der Hand oder mittelst eines Trittes hervorgezogen, so fällt der Stab mit der Kugel gegen die feste Kugel und die Batterie wird entladen. Zum sicheren Contact ist an der Berührungsstelle die feste Kugel kugelig ausgeschliffen.

- 174 Die Leydener Flaschen und Batterien entladen sich mit der Zeit von selbst, indem sich die Elektricitäten ihrer Belegungen über den nicht belegten Rand allmählich ausgleichen. Der wesentlichste Grund

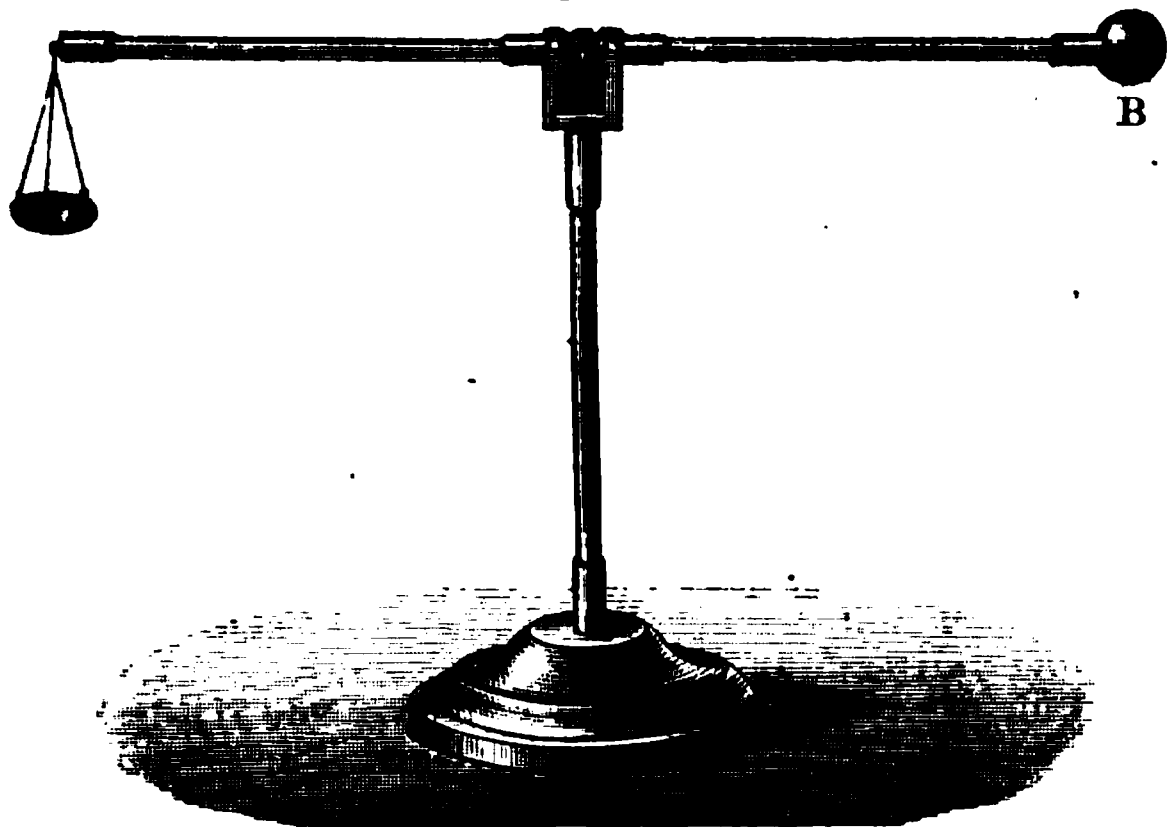
¹⁾ Riess, Reibungselektr. 1, 352.

hiervon ist die Ansammlung von Feuchtigkeit und Staub auf demselben. Stellt man daher eine Leydener Flasche aus einer Flasche von sehr gut isolirendem Glase mit unten nach innen eingezogenem Boden her, der ein unten geschlossenes verticales Rohr trägt, in welches der die Kugel tragende Draht eingesetzt wird, der frei durch den Hals der Flasche hindurch geht, beklebt sie aussen mit Stanniol und ersetzt die innere Belegung durch concentrirte Schwefelsäure und leitet einen Platindraht von dem Draht zur Säure, so kann dieselbe sehr lange ihre Ladung halten. — Auch kann man die Flasche durch einen durchbohrten Glasstöpsel schliessen, durch welchen der Draht ohne Berührung geht.

Gewisse Sorten von (Natron-) Glas, welche sich schon beim Verweilen an der Luft mit einem salzig schmeckenden Ueberzuge von Feuchtigkeit bedecken, sind für die Construction der Leydener Flaschen nicht zu verwenden.

Wird dieselbe Batterie mit verschiedenen Elektrizitätsmengen q geladen, so ist die relative Vertheilung auf den Belegungen und den mit ihnen constant verbundenen Leitern stets die gleiche. Verbindet man

Fig. 48.



verschiedene Zahlen z_1 und z_{II} von gleichen Flaschen zu einer Batterie, so kann man, weil die beiden Systeme mit ihren Zuleitern einander nahezu ähnlich sind, annehmen, dass sich die Elektrizität auf beiden Batterien in ähnlicher Weise vertheilt, also bei Ladung beider Batterien mit denselben Elektrizitätsmengen die Dichtigkeit d auf ähnlich liegenden Punkten im umgekehrten Verhältnisse der Zahlen der Flaschen $z_{II} : z_1$, oder der jedesmaligen Oberfläche S der Batterie steht. Es muss demnach $d = \text{const. } q/S$ sein. Entsprechend muss daselbst die Abstossung gegen einen diese Punkte berührenden Körper dem Quadrat der Dichtigkeit, oder $(q/S)^2$ proportional sein. Dies hat Riess¹⁾ bewiesen. Die

¹⁾ Riess, Pogg. Ann. 40, 326, 1837. Reibungselektr. 1, 373.

innere Belegung einer Batterie von fünf möglichst gleichen Flaschen war mit einer Messingkugel *A* von 25 cm Durchmesser verbunden. An die Kugel wurde eine zweite Messingkugel *B* (Fig. 48, a. v. S.) von 1,69 cm Durchmesser gebracht, welche am einen Ende eines 32,4 cm langen, 0,34 cm dicken, in der Mitte nach Art eines Wagebalkens balancirten Glasstabes befestigt war, der am anderen Ende eine Wagschale trug. Dieselbe wurde mit verschiedenen Gewichten *G* belastet und bei verschiedener Flaschenzahl *z* mittelst der Lane'schen Flasche die Ladung *q* der Batterie bestimmt, bei welcher eben eine Abstossung der Kugel eintrat. So ergab sich z. B.:

<i>z</i> =	1		2		3		4		5	
<i>G</i>	<i>q</i> beob.	<i>q</i> ber.	<i>q</i> beob.	<i>q</i> ber.	<i>q</i> beob.	<i>q</i> ber.	<i>q</i> beob.	<i>q</i> ber.	<i>q</i> beob.	<i>q</i> ber.
1	2,0	2,2	4,5	4,5	7,0	6,7	8,7	8,9	10,0	11,2
2	3,5	3,2	6,0	6,3	10,0	9,5	12,0	12,0	15,5	15,8
3	4,0	3,8	7,7	7,7	11,7	11,6	15,0	15,0	20,0	19,4
4	4,5	4,5	9,0	8,9	13,3	13,4	17,7	17,9	24,0	22,4

Die berechneten Werthe sind nach der Formel $G = \text{const. } (q/z)^2$ bestimmt¹⁾.

Wird die am Wagebalken befestigte, von der Kugel *A* an der inneren Belegung abgestossene Kugel *B* mittelst eines Drahtes ebenfalls mit der inneren Belegung leitend verbunden und ihr von der anderen Seite noch eine dritte zur Erde abgeleitete Kugel *C* genähert, die durch Influenz Kugel *B* anzieht, so müssen dieselben Gesetze für die Summe der Anziehung und Abstossung gelten, wie im vorigen Paragraphen, was ebenfalls von Riess²⁾ bewiesen worden ist³⁾.

¹⁾ Nach diesem Princip war die zur Elektricitätsmessung verwendete Wage von Brook (Saxtorph, Elektricitätslehre 1803, 1, 86) construirt. — ²⁾ Riess, Pogg. Ann. 40, 330, 1837. (Reibungselektr. 1, 376.) Die Anziehung zwischen einer mit der geladenen inneren Belegung verbundenen und einer zweiten, mit der äusseren Belegung verbundenen, an einer Wage hängenden Kugel wurde in nicht völlig ausreichender Weise von Harris (Phil. Trans. 1834, p. 220) proportional dem Quadrat der Elektricitätsmenge in der Batterie und umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer Oberfläche gefunden. Die Ladung wurde in der §. 170 Anm. erwähnten, nicht ganz genügenden Art durch die Maassflasche bestimmt. — ³⁾ Nach diesem Principe ist die zur Messung von Elektricitätsmengen früher angegebene Wage von von Hauch (Saxtorph, Elektricitätslehre 1803, 1, 334 und Cuthbertson, ibid. p. 339) construirt. Nach der Abstossung geht die bewegliche Kugel zur festen und entladet sich. Die Abstossung der Kugeln und die Reibung machen diese Instrumente ziemlich ungenau (vergl. Riess, l. c.). Die Versuche von Knochenhauer (Pogg. Ann. 58, 31 und 211, 1843; 65, 569, 1845), bei denen einer mit der Standkugel einer Drehwage leitend verbundenen Kugel eine andere mit der inneren Belegung der Batterie verbundene in verschiedenen Entfernungen gegenübergestellt wird und somit die Standkugel und bewegliche Kugel mit der Influenz-elektricität zweiter Art geladen werden, haben das richtige Resultat geliefert, dass bei constanter Entfernung die Intensität der gebundenen Elektricität mit der der bindenden proportional wächst. Bei den übrigen Beobachtungen über die Bestimmung der gebundenen Elektricität bei verschiedener Entfernung der Kugeln ist der Einfluss der Entfernung auf die Anordnung der Elektricität nicht berücksichtigt. Dasselbe gilt von Versuchen über die Anziehung einer

Statt die einzelnen Flaschen einer Batterie neben einander zu ver- 176
binden, kann man sie auch in der §. 145 angeführten Art hinter einander
oder cascadenweise zu einer Cascadenbatterie verbinden, indem
man sie einzeln auf getrennte Isolirstative stellt, die äussere Belegung
der ersten Flasche mit der inneren der zweiten, die äussere Belegung
dieser Flasche mit der inneren der dritten u. s. f. verbindet. Eine der-
artige Batterie ist zuerst von Franklin¹⁾ hergestellt worden, indem er
eine Reihe Flaschen an dem Conductor der Elektrisirmaschine aufhängte,
so dass jede einzelne an dem Boden der anderen hing. Die einzelnen
Flaschen können hierbei auch durch Batterien ersetzt werden, deren
Belegungen in ganz gleicher Weise verbunden werden, wie die der
ersteren.

Leitet man die äussere Belegung der letzten, n ten Flasche oder
Batterie ab und ladet die innere der ersten mit einer Elektrizitätsmenge
 Q , so würden, wenn alle Flaschen geschlossene Kugelcondensatoren wären
und keine freie Elektrizitäten auf den verbindenden Drähten blieben,
die äusseren Belegungen aller Flaschen die Elektrizitätsmengen $-Q$,
die inneren $+Q$ erhalten. Da indess ein Theil der Elektrizität auf den
nicht einander gegenüberliegenden Theilen der Belegungen und Ver-
bindungsdrähten verbleibt, so ändert sich das Verhalten. Ist, um ein
einfaches Beispiel auszuführen, die Capacität aller Flaschen gleich,
ist die Elektrizität auf der inneren Belegung der ersten gleich q , wird
dadurch auf der äusseren Belegung die Elektrizitätsmenge $-mq$ ange-
zogen, $+mq$ abgestossen, wovon die Menge $(1 - \alpha)mq$ auf dem Verbin-
dungsdraht verbleibt, αmq in die innere Belegung der zweiten Flasche
gelangt, so erhält die äussere Belegung derselben die negative Elektri-
citätsmenge $-\alpha m^2 q$, die innere der dritten Flasche die Menge
 $+(\alpha m)^2 q$ u. s. f. Entfernt man alle Verbindungsdrähte und verbindet
je alle äusseren und alle inneren Belegungen der Flaschen neben ein-
ander, so ist, wenn ihre Zahl n ist, die Gesamtmenge der auf letzteren
angehäuften Elektrizitäten:

$$q[1 + \alpha m + (\alpha m)^2 + (\alpha m)^3 \dots + (\alpha m)^{n-1}] = q \frac{1 - (\alpha m)^n}{1 - \alpha m}.$$

Derartige Cascadenbatterien hat man zuweilen in eigenthümlicher 177
Form wiederholt geladen und entladen. So stellte Holtz²⁾ zwölf
Condensatoren, bestehend aus zwei durch Guttaperchapapier getrennten
Zinkplatten von etwa 900 qcm Oberfläche mit Hülfe von Ebonitstützen
parallel neben einander in einem Kasten auf. Durch eine rotirende
Wippe nach Müller (vergl. das Capitel der Polarisation) werden die

mit der inneren Belegung der Batterie verbundenen Kugel durch eine mit der
äusseren Belegung verbundene Metallscheibe. Die Ladung der Batterie wurde
durch eine Lane'sche Flasche gemessen.

¹⁾ Franklin, Werke 1, 44 (4. Brief, 27. April 1749, §. 10). — ²⁾ Holtz,
Pogg. Ann. 155, 639, 1875.

einen und die anderen Belegungen derselben neben einander mit den beiden Conductoren einer Influenzmaschine und nach der Ladung mit ihren entgegengesetzt geladenen Belegungen hinter einander als Franklin'sche Batterie verbunden. Zwischen zwei mit den Endbelegungen verbundenen Kugeln springt jetzt ein Funken von viel höherer Spannung über, als vorher zwischen den parallel verbundenen. — Auch könnte man erst die Batterien hinter einander verbinden und laden, dann neben einander und entladen.

- 178 In ganz ähnlicher Weise verfuhr Planté¹⁾ bei seiner rheostatischen Maschine mit einer Anzahl von parallel neben einander gestellten Condensatoren aus belegten Glimmerblättchen. Als Elektrizitätsquelle diente ihm eine 800paarige Polarisationsbatterie (siehe das Capitel Polarisation). Der Commutator besteht dabei aus einem Hartgummicylinder, der zur Herstellung der ersten Verbindung mit parallelen Längsstreifen von Stanniol bekleidet, für die zweite von transversalen, an ihren Enden umgebogenen Kupferdrähten durchbohrt ist, welche gegen Metallfedern drücken, die mit den Belegungen verbunden sind.

Die Wirkungen der Ströme der rheostatischen Maschine sind völlig denen auf einander folgender Batterieentladungen gleich; falls die Elemente bei der Ladung neben einander, bei der Entladung hinter einander verbunden sind, wie bei einer Cascadenbatterie von vielen kleinen Flaschen, bei umgekehrtem Verfahren wie bei denen einer einzelnen grossen Flasche²⁾ (s. im Capitel Funkenentladungen).

b) Condensator und Duplicator.

- 179 Bei einer zweiten, zuerst von Volta³⁾ gemachten Anwendung des Ansammlungsapparates bezweckt man, die auf einem Körper in sehr geringen Mengen aufgehäufte Elektrizität in ein Elektroskop hineinzuführen. Der hierzu dienende „Condensator“ besteht aus zwei kreisrunden, an den Rändern abgerundeten, sorgfältig auf einander geschliffenen und lackirten Metallplatten von etwa 6 bis 12 cm Durchmesser, Fig. 49, deren eine, die Collectorplatte, auf den die Goldblättchen des Elektroskops tragenden Metallstab aufgeschraubt ist, deren andere, die Condensatorplatte, an einem lackirten Glasstiele von der ersteren abgehoben werden kann. Die Collectorplatte kann man auch mit einem seitlichen, in eine Kugel endenden Drahtfortsatz versehen⁴⁾.

¹⁾ Planté, Compt. rend. 85, 794, 1877. — ²⁾ Vergl. ibid. 100, 1338; 101, 1480, 1885. Beibl. 9, 598; 10, 250. S. in Betreff der Arbeitsleistungen bei den rheostatischen Maschinen Samuel, Lumière el. 32, 361, 1889. Beibl. 13, 893. —

³⁾ Volta, Collezione dell' Opere 1, 221; Phil. Trans. 72, 237 und VII, 1782. —

⁴⁾ Eventuell kann man auch nach Lichtenberg (s. Erleben, Anfangsgründe d. Naturl. 1794, S. 506) die Platten des Condensators durch drei in Abständen von je 120° auf die untere Platte aufgeschmolzene Schellack- oder Siegellacktropfen,

Zweckmässig kann man mit dem Elektroskop auch einen von 180 R. Kohlrausch ¹⁾ construirten Condensator verbinden, dessen Einrichtung mit einigen unwesentlichen Veränderungen in der mechanischen Ausführung folgende ist: Auf einem Messingprisma *ab*, Fig. 50 a. f. S., bewegen sich zwei Schlitten von Messing. Auf jeden derselben ist ein Säulchen von Glas ²⁾ aufgesetzt. Oben tragen die Säulen horizontal durchbohrte

Fig. 49.



Messingfassungen. Die Löcher dasselbst sind mit Schellack ausgegossen, in welchen Drähte eingeschmolzen sind, die einerseits Klemmschrauben, andererseits die verticalen Condensatorplatten tragen. Die Säule links ist auf ihrem Sockel *d* befestigt und kann durch den Arm *c* und die Schraube *t* um ihre verticale Axe ein wenig hin und her gedreht werden; die Säule rechts ist an ihrem Sockel durch ein Charnier befestigt und kann durch die Schraube *r* vor- und rückwärts geneigt werden. Die Feder *s* sucht sie dabei in die verticale Stellung zurückzuführen. Auf diese Weise können die Condensatorplatten einander parallel gestellt werden. Durch den Knopf *p* und das Schraubchen *o* werden beim Aneinanderschieben der Schlitten die Condensatorplatten in derselben Entfernung erhalten. Dieselben sind nicht lackirt; als Isolator dient also nur die zwischen ihnen vorhandene Luftschicht.

Berührt man, während die Con- 181 densatorplatte entfernt ist, die mit dem Elektroskop verbundene Collectorplatte mit einem elektrisirten Körper, so vertheilt sich die Elektrizität zwischen derselben und dem

oder auch durch eine dünne, nicht leitende Glimmerplatte trennen, wobei im letzten Falle der Uebergang von Elektrizität auf den Glimmer leicht Störungen verursacht. Volta selbst trennte zuerst die Metallplatten (den Teller und den Deckel eines Elektrophors) durch einen Harzkuchen und fand, dass der Deckel nach Berührung mit dem Knopf einer schwach geladenen Leydener Flasche und dem Abheben einem Elektroskop eine zur Divergenz der Goldblättchen genügende Ladung ertheilte, was die Flasche für sich nicht leistete. Dann ersetzte er die eine Platte und den Isolator durch eine Platte von getrocknetem und gefirnissetem carrarischen Marmor. Nachher verwendete er nur zwei gefirnissete Metallplatten. — ¹⁾ R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 72, 353, 1847. — ²⁾ Hartgummi verändert sich zu schnell an der Luft und wird unter Bildung von Schwefelsäure leitend.

Leitersystem des Elektroskops. Besitzt der Körper starke Krümmungen, so gelangt dabei nur wenig Elektrizität auf das letztere. Bringt man aber auf die Collectorplatte die Condensatorplatte, die man, z. B. durch Berühren mit dem Finger, zur Erde ableitet, so wird in Folge der Anziehung der in letzterer influenzirten, der Elektrizität des Körpers entgegengesetzten Elektrizität ein weitaus grösserer Theil der Elektrizität des Körpers zu der der Condensatorplatte gegenüberliegenden Fläche der Collectorplatte hingezogen und verweilt daselbst, wenn der Körper entfernt und die Ableitung der Condensatorplatte zur Erde fortgenommen

Fig. 50.

wird. Auf den Goldblättchen des Elektroskops befindet sich nur noch wenig Elektrizität, sie divergiren kaum. Wird aber die Condensatorplatte entfernt, so verbreitet sich jetzt die Elektrizität der Collectorplatte über die ganze mit ihr verbundene leitende Oberfläche, und die Goldblättchen divergiren somit viel stärker, als ohne Anwendung der Collectorplatte.

- 182 Benutzt man die obere Platte als Collector-, die untere als Condensatorplatte, indem man den geladenen Körper an die erstere bringt, letztere durch den Finger ableitet, dann zuerst diese Ableitung und darauf den Körper entfernt und die Platten trennt, so divergiren die Goldblättchen des Elektroskops mit der der Elektrizität des Körpers ungleichnamigen Elektrizität.

Nach jedem Versuche sind die Platten des Condensators schnell durch eine aus einem zur Erde abgeleiteten Metallbrenner blau brennende Gas- oder Alkoholflamme zu ziehen, um die in der Schellackfirnißschicht

verbleibenden Ladungen zu beseitigen. Man kann sich sonst bedeutenden Irrungen aussetzen. Dies zeigt unter Anderem der folgende Versuch. Wird die Schellackschicht, z. B. auf der Collectorplatte, durch Reiben mit Katzenfell negativ gemacht und die Platte abgeleitet, so schlägt das Elektroskop nicht aus, wenn man sie auf die auf demselben befindliche Condensatorplatte aufsetzt, wohl aber, wenn man beide Platten leitend unter einander verbindet, indem dann die in der ersten Platte durch die Elektrizität der Firnißschicht vertheilte entgegengesetzte Elektrizität in die Condensatorplatte übergeht¹⁾.

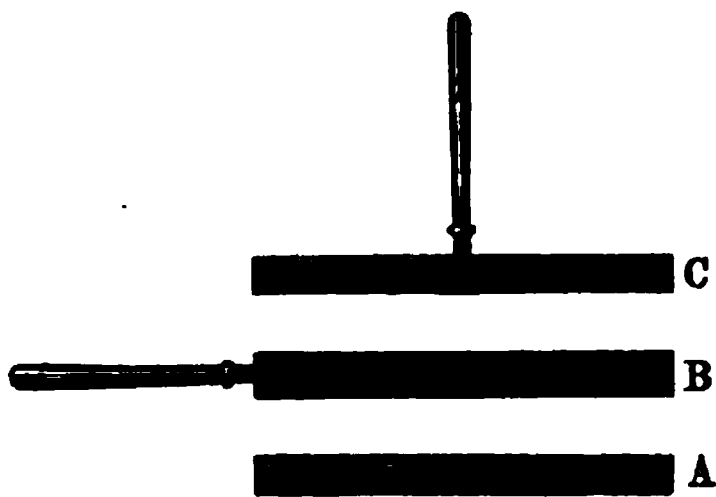
Je näher die Platten des Condensators an einander stehen, desto wirksamer ist er; ebenso wird mit ihrer Vergrößerung immer mehr Elektrizität aus dem Körper in sie hineingezogen; indess verbleibt dann auch bei ihrer Trennung mehr Elektrizität auf der Collectorplatte und gelangt weniger auf die Goldblättchen.

In diesem Falle kann man zunächst die Elektrizität des Körpers, z. B. einer dauernd constant wirkenden Elektrizitätsquelle, wie die des einen Poles einer andererseits abgeleiteten galvanischen Säule, erst auf die Collectorplatte eines grösseren, vom Elektroskop getrennten Condensators überführen und dann die Elektrizität der Collectorplatte desselben an die Collectorplatte eines kleineren, mit dem Elektroskop verbundenen Condensators übertragen²⁾ und dieses Verfahren wiederholen³⁾.

Durch andere Apparate, die Duplicatoren, hat man sich bemüht, die Elektrizitätsmenge zu vergrössern, welche ein elektrisirter Körper auch nur bei einmaliger Berührung an die Collectorplatte eines Condensators abgegeben hat.

Nach der ersten Construction von Bennet⁴⁾ besteht der Duplicator aus drei gleichen Metallplatten *A*, *B*, *C*, Fig. 51, von denen *A* als Collectorplatte mit dem Elektroskop verbunden und auf der oberen Fläche lackirt, *B* an einem seitlichen Glasstiele befestigt und beiderseits lackirt, endlich *C* unterhalb lackirt und an ihrer oberen Fläche an einem Glasstabe befestigt ist.

Fig. 51.



¹⁾ Gaugain, Ann. de Chim. et Phys. (3) 48, 170, 1856. — ²⁾ Vergl. Riess, Reibungselektrizität 1, 338. Ein ähnlicher Apparat auch von Gaugain, l. c. — ³⁾ Eine Berechnung von Condensatorwirkungen s. auch Weiss, Grunert's Archiv 13, 315, 1849. — Eine Berechnung der Vertheilung bei einer Reihe von Condensatoren, die nach einander mit einander berührt werden, s. Volpicelli, Archives des Sc. phys. et nat. 31, 250, 1856. — ⁴⁾ Bennet, Phil. Trans. 1787, p. 288.

Der zu untersuchende, etwa positiv elektrisirte Körper wird an Platte *A* gebracht und *B* hinaufgelegt, abgeleitet und wieder isolirt. *B* ladet sich dabei durch Influenz negativ. Nun wird Platte *B* von *A* abgehoben, der Platte *C*, welche abgeleitet wird, gegenübergestellt und die Ableitung von *C* aufgehoben. Platte *C* ladet sich durch Influenz positiv. Darauf wird *B* auf *A* gelegt, abgeleitet und Platte *C* mit *A* in metallische Berührung gebracht, der sie in Folge der condensatorischen Wirkung von *B* einen grossen Theil ihrer positiven Elektricität mittheilt und so die dort schon vorhandene Ladung verstärkt. Durch Wiederholung des gleichen Verfahrens kann dieselbe weiter gesteigert werden.

- 185 Ein relativ einfacher Apparat dieser Art, bei welchem die Bewegungen der Platten in rotirende verwandelt sind, ist von Nicholson¹⁾ angegeben. Die festen Platten *A* und *C*, Fig. 52, des Bennet'schen

Fig. 52.

Apparates sind auf Glasstäben so aufgestellt, dass die an einer Glasaxe mit Glasarm drehbare Platte *B* abwechselnd vor *A* und *C* zu stehen kommt. *A* wird mit dem elektrisirten Körper berührt, *B* vor *A* gestellt; dabei wird *B* durch den dagegen federnden Draht *D* zur Erde abgeleitet. Wird darauf *B* um 180° gedreht, so dass sie vor *C* steht, so vermittelt der an der Axe befestigte Draht *pq* und der dagegen senkrechte, gegen

¹⁾ Nicholson, Phil. Trans. 1788, p. 403. Die Figur nach Mascart, Traité d'Electricité 2, 272.

den mit der Erde verbundenen Stab E federnde Draht r die Ableitung von C zur Erde. Der die Platte C tragende Draht b ist etwas gegen die Axe vorgebogen. Wird dann die Axe um 180° gedreht, so verbindet Draht pq , dessen Ende q etwas kürzer ist, als das Ende p , so dass q den Träger a von A vorher nicht berührte, Platte C mit A u. s. f.¹⁾.

W. Thomson²⁾ befestigt auf einer verticalen rotirenden Ebonit- 186
scheibe zwei radiale Metallstreifen, deren beide Enden an zwei Federn schleifen, von welchen die eine mit der Erde, die andere mit einem Conductor verbunden ist, den man relativ stark laden will. Vor die Contactstellen der Streifen mit der zur Erde abgeleiteten Feder wird ein influenzirender Körper, z. B. eine elektrisirte Metallmasse, gestellt, die, etwa durch Verbindung mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten Säule, auf constanter Ladung erhalten wird. So ladet sich der Metallstreifen auf der Scheibe z. B. positiv, während die negative Elektrizität zur Erde abgeleitet wird. Wird die Scheibe gedreht, so gelangt der positive Metallstreifen zu der mit dem Conductor verbundenen Feder, welche hierdurch geladen wird u. s. f.

Statt dieser Einrichtung lässt Righi³⁾ eine in sich geschlossene 187
Kautschukröhre, die mit einzelnen isolirten Kupferdrahtringen umgeben ist, zwischen zwei Messingrädern laufen, von denen das eine gedreht wird, das andere mit der Erde verbunden ist. Vor die Röhre wird gegenüber der Peripherie des letzteren Rades ein, z. B. positiv elektrisirter, Körper gehalten. Hierdurch wird die nach aussen gekehrte Seite der Ringe negativ, die positive Elektrizität entweicht durch das Rad zur Erde. Die Kautschukröhre selbst berührt nirgends die Räder, kann also nicht durch Reibung elektrisch werden. Die negativ geladenen Ringe trennen sich bei der Drehung von dem Rade und gehen durch eine Durchbohrung einer mit einem isolirten Conductor verbundenen Metallkugel hindurch. Sie geben daselbst ihre Ladung ab.

¹⁾ Andere Apparate dieser Art von Bohnenberger (Beschreibung unterschiedlicher Elektricitätsverdoppler, Tübingen 1798, S. 32), Cavallo (Complete treatise 3, 399) u. s. f.; auch von Munck af Rosenschöld (Ofvers. af vetensk. förh. 2, 298, 1846). Ein Doppelcondensator ist von Svanberg (Instit. 1847, p. 682; vergl. Billet, Arch. 20, 53, 1852) angegeben. Er besteht aus zwei Condensatoren ab und $a_1 b_1$, deren Platten a und a_1 isolirt, b und b_1 mit einander verbunden sind. Am zweckmässigsten wendet man Luftcondensatoren an, um die Reibung zu vermeiden. Man ladet a z. B. mit $+$ Elektrizität und leitet b ab, entfernt die Ableitung, entfernt a und leitet a_1 ab. Die in b influenzirte $-$ Elektrizität geht fast ganz auf b_1 über und bindet auf a_1 fast die gleiche Menge $+$ Elektrizität. Wieder wird a gegenüber b gebracht u. s. f. und so die Ladung von a_1 gesteigert. Nach drei Wiederholungen kehrt man den Process um, indem man a_1 gegenüber b_1 als Elektricitätsquelle, wie vorher a gegenüber b , benutzt.

²⁾ W. Thomson, Phil. Mag. [4] 35, 66, 1868. Reprint. of Papers, §. 416, p. 330. Andere ähnliche Apparate ebendasselbst. — ³⁾ Righi, Il Principio di Volta, Bologna, Tipi Gamberini e Parmeggiani, 1873.

Ist der erregende Körper schwach elektrisch, so häuft sich bei den Apparaten von Thomson und Righi hierbei schnell im Conductor so viel Elektrizität an, dass ein damit verbundenes Goldblattelektroskop einen Ausschlag zeigt. Die Ladung des Conductors findet in abnehmender Progression statt und erreicht ein Maximum, wenn das Potential im Conductor dem auf den einzelnen Streifen oder Ringen gleich ist. Letzteres ist aber proportional dem Potential des genäherten elektrisirten Körpers, so dass auch die Ladung des Conductors und Elektroskops in allen Fällen cet. par. dem letzteren proportional wird.

188 An diese Verstärkungsapparate schliessen sich diejenigen, welche auf dem Principe des Tropfencollectors von W. Thomson¹⁾ beruhen.

Man lässt aus einem Blechgefäss im Inneren eines Zimmers durch ein längeres horizontales Rohr mit feiner Oeffnung, welches mit einer durch Bimsstein und Schwefelsäure getrockneten Luftschicht umgeben ist, Wasser in Tropfen nach aussen ausfliessen. Das Gefäss ladet sich mit dem Potential der Luft, wie man an einem mit demselben verbundenen Elektrometer erkennen kann.

189 Um hieraus die Construction eines Verstärkungsapparates abzuleiten, lassen Elster und Geitel²⁾ aus einem abgeleiteten Wasserbehälter einen sich nachher in Tropfen auflösenden Wasserstrahl durch einen isolirten verticalen und etwa durch Verbindung mit dem Pol einer Säule positiv elektrisirten hohlen Metallcylinder in ein isolirtes Blechgefäss fallen. Dann werden die zerfallenden Tropfen negativ und übertragen ihre Elektrizität an das Blechgefäss in stärkerer Spannung, als die des Cylinders ist, das Gefäss wird mit einem zweiten isolirten Cylinder verbunden, durch den wieder ein Strahl aus dem Behälter in ein zweites Blechgefäss fällt, so erhält dasselbe wieder eine stärkere, nunmehr positive Spannung. Das Blechgefäss kann dann wieder mit dem ersten Metallcylinder verbunden werden u. s. f.

Es hat keine Schwierigkeit, mehrere derartige Apparate im Kreise herum zu verbinden, so dass sie gegenseitig ihre Ladung verstärken³⁾.

¹⁾ W. Thomson, Rep. of Papers, p. 200, §. 262 aus Nichol's Cyclopaedia, 2. ed., 1860. — ²⁾ Elster und Geitel, Wied. Ann. 25, 114, 1885; s. auch Weinhold, Physikalische Demonstrationen, p. 544. Leipzig, Quandt und Händel, 1887. — ³⁾ Ein ähnlicher Apparat von Silvanus P. Thompson, Phil. Mag. [5] 25, 283, 1888. Beibl. 12, 482. Man kann dergleichen Apparate auch mit Sand erregen, dem man der besseren Leitfähigkeit wegen etwas Graphit zusetzt (vergl. Benecke, Zeitschr. z. Förderung d. physikalischen Unterrichts 2. 91, 1885. Beibl. 10, 38. Vergl. Fuller, Phil. Mag. [5] 28. 42, 1889. Beibl. 13, 895).

Drittes Capitel.

Elektroskope und Elektrometer.

Zur Bestimmung der Art der Ladung der Körper, sowie einer 190
annähernden Schätzung der Grösse derselben dienen die Elektroskope.
Das gebräuchlichste derselben ist das bereits §. 10 beschriebene Goldblatt-

Fig. 53.

elektroskop. Früher setzte man die das Goldblättchen tragende Hülse gewöhnlich auf den Hals eines Glaskolbens, Fig. 53, in dessen Innerem die Goldblättchen schwebten und der eventuell noch durch einen Glasfuss isolirt wurde. Der Knopf des Elektroskops kann durch einen Condensator ersetzt werden (vgl. §. 179 bis 180)¹⁾.

Um die Art der Ladung eines Körpers zu untersuchen, theilt man der Kugel oben am Elektroskop direct durch Berührung die Elektricität des zu untersuchenden Körpers mit und entfernt den Körper. Wegen der starken Krümmung der Oberfläche sammelt sich die dem leitenden System des Elektroskops mitgetheilte Elektricität namentlich auf den Goldblättchen und bringt sie zur Divergenz. Nähert man dem Knopf eine mit Wollenzeug geriebene, d. h. negativ elektrische Siegellackstange und fallen dabei die durch die Elektricität des Körpers zur Divergenz gebrachten Goldblättchen

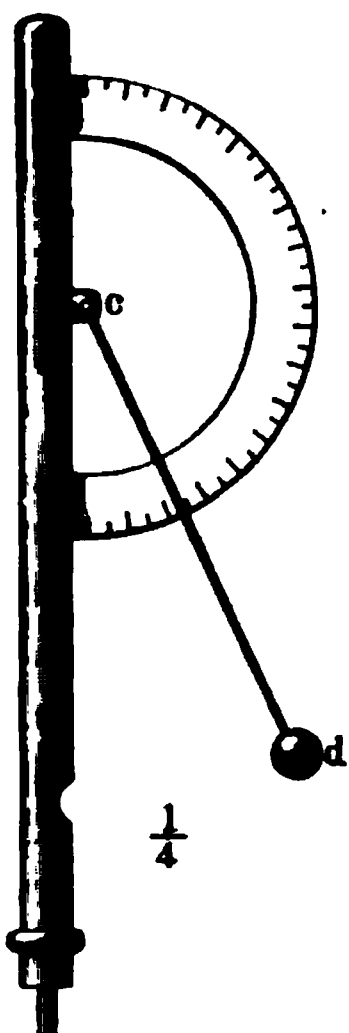
¹⁾ Stefanini umgiebt noch die Glasröhre, durch welche der die Goldblättchen tragende Metallstab geht, mit Glasringen voll concentrirter Schwefelsäure. N. Cim. [3] 28, 63, 1890. Beibl. 15, 40.

legte man auf eine auf einer Spitze schwebende Gabel, Fig. 54, und näherte ihnen die elektrischen Körper, geriebene Siegellack- oder Glasstangen u. s. f.

Zu Vorlesungsversuchen verwendet Beetz eine 95 cm lange, leichte Schellacknadel, die am einen Ende eine 1 cm grosse Hollundermarkkugel

Fig. 56.

193



trägt und bifilar an zwei 50 cm langen, 1 cm von einander abstehenden Seidenfäden vor einem dunklen Hintergrunde an einem Drahtbügel aufgehängt ist. Bei den Versuchen wird die Hollundermarkkugel elektrisirt und ihre Abstossung bzw. Anziehung durch irgend einen elektrisirten Körper gezeigt ¹⁾.

Auch das Henley'sche Quadrantelektrometer gehört hierher, vermittelt dessen man die Stärke der Ladung des Conductors der Elektrisirmaschine oder von Leydener Flaschen und Batterien schätzt. Dasselbe besteht aus einem auf dieselben aufzusetzenden Metallstab (Fig. 56), an welchem ein um ein Charnier *c* drehbares, unten mit einem Korkkugelchen belastetes, dünnes Stäbchen von leichtem Holze hängt. Ein Halbkreis von Elfenbein gestattet, bei der Elektrisirung des Apparates die Hebung des Stäbchens in Folge seiner Abstossung von dem Metallstabe zu bestimmen. Genauere Messungen lässt der Apparat nicht zu ²⁾.

194

Während die erwähnten Apparate mehr für qualitative Bestimmungen gebraucht werden, sind die folgenden Apparate überwiegend zu quanti-

¹⁾ Beetz, Carl's Rep. 9, 182, 1873. Aehnlich Carl (mit Wagebalken) und Bourbouze, *ibid.*, S. 461. — ²⁾ Eine Abänderung, die das Instrument indess auch nicht zu genaueren Messungen geeignet macht, vgl. Saxtorph, *Elektricitätslehre* 1, 79, auch in Riess' *Reibungselektricität* 1, 58, §. 52. — Bruno Kolbe (*Zeitschr. f. phys. u. chem. Unters.* 2, 186, 1889. Beibl. 13, 521) ersetzt den beweglichen Arm durch ein Aluminiumblättchen, bringt den Apparat in einen Glaskasten und ersetzt die Theilung durch eine in die Hinterseite desselben eingätzte Kreistheilung. Zu grösserer Empfindlichkeit kann dem Aluminiumblatt gegenüber von der Seite eine abzuleitende Kugel mit Klemmschraube in die betreffende Wand eingesetzt werden. — Auch bringt er (*Zeitschr. f. phys. u. chem. Unters.* 4, 152, 1888; 3, 193, 1890; Beibl. 12, 531; 14, 632) neben einem verticalen, oben mit einer grösseren, unten mit einer kleineren Kugel versehenen Messingstab von beiden Seiten 35 bis 40 cm lange und 4 mm breite Aluminiumblättchen oder unten halbkreisförmig erweiterte und daselbst um 90° gedrehte Blättchen von rothem Seidenpapier, so dass sie unten dem Beobachter ihre Fläche darbieten. — Ganz ähnlich ist das transportable Elektroskop von F. Exner. Zwei Aluminiumblättchen hängen an beiden Seiten eines verticalen Messingstreifens, der mit dem Knopf des Elektroskopes verbunden ist, vor einer Kreistheilung. Durch an horizontalen Stäben befestigte, zur Aufnahme der Blättchen etwas vertiefte Metallplatten, welche von den Seiten her gegen den Metallstab gegengeschoben werden, können dieselben beim Transport geschützt werden.

tativen Messungen verwendet worden ¹⁾. Dieselben lassen sich in zwei Gruppen theilen.

Bei den einen werden die zu untersuchenden Elektrizitätsmengen zweien isolirten Körpern mitgetheilt, deren Abstossung oder Anziehung gemessen wird. Auf diesem Princip beruht die Drehwage und das Elektrometer von Dellmann und R. Kohlrausch, das Sinuselektrometer von R. Kohlrausch und Riess, das absolute Elektrometer von Thomson. Endlich ist noch das bereits §. 155 erwähnte Entladungselektroskop von Gaugain anzuführen.

Bei den anderen Apparaten wird der elektrisirte Körper zwischen zwei durch eine bestimmte Elektrizitätsquelle entgegengesetzt geladene Körper gebracht und seine Ablenkung nach der einen oder anderen Seite bestimmt. Hierauf beruht das Fechner-Bohnenberger'sche Elektroskop, das Elektrometer von Hankel, das Quadrantelektrometer von Thomson mit seinen verschiedenen Abänderungen ²⁾. Wir geben hier die Beschreibung der gebräuchlichsten oder historisch wichtigsten Formen dieser Apparate.

Die Drehwage von Coulomb haben wir schon §. 41 u. figde. 195 behandelt.

Das von R. Kohlrausch verbesserte Elektrometer von Dellmann ³⁾ ist folgendermaassen construirt.

Auf einem eisernen Gestell mit drei Stellschrauben, Fig. 56, ruht ein Metallgehäuse mit doppelten Wänden, um Luftströmungen zu ver-

¹⁾ Die früher construirten Apparate von Le Roy und d'Arcy (Mém. de l'Acad. de Paris 1749, p. 7), bei denen die Ladung durch die Hebung einer Senkwage aus der elektrisirten Flüssigkeit bestimmt wurde, haben sich nicht als praktisch erwiesen. — Michelson (Wied. Ann. 34, 1038, 1888) macht das Aräometer innen leitend und elektrisirt die Innenfläche und die Flüssigkeit auf verschiedene Potentiale, wodurch das Aräometer tiefer in die Flüssigkeit hineingezogen wird. Das Instrument ist noch nicht genügend geprüft. — Kaum Anwendung hat die Pendelvorrichtung von August (Naturlehre 2, 11, 1840) gefunden, in welcher in einem Glaskasten neben einer auf einem Glasstiel isolirten Metallkugel an zwei nach oben geführten Coconfäden eine vergoldete Hollundermarkkugel hängt und nach der Berührung der ersten Kugel von ihr abgestossen wird. Durch eine an einem Gradbogen gemessene Neigung des Kastens kann die Hollundermarkkugel wieder zum verticalen Herabhängen gebracht und daraus die Abstossung berechnet werden. — Halbkugelförmige Seifenblasen, welche an einer mit einem wohl isolirten Metallrohr verbundenen Metallhalbkugel in der Mitte zwischen zwei hohlen Metallhalbkugeln durch ein Kautschukrohr mit seitlich angebrachtem Wassermanometer aufgeblasen werden, an dem man den Druck beim Elektrisiren als Maass des Potentials der Ladung bestimmt (Waitz, Wied. Ann. 37, 330, 1889), dürften wegen der geringen Haltbarkeit der Blasen doch wohl kaum allgemein angewendet werden. — ²⁾ Die englischen Namen, wie idiostatische, heterostatische Elektrometer u. s. f. können wohl entbehrt werden. — ³⁾ Dellmann, Pogg. Ann. 55, 301, 1842; 58, 49, 1843; 86, 524, 1852. Schlömilch Zeitschr. 6, 216, 1861. R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 72, 353, 1847; 74, 499, 1848. Ein dem Dellmann'schen ähnliches Instrument auch von Romershausen, Pogg. Ann. 69, 71, 1846.

meiden, auf dessen in der Mitte durchbohrten Deckel von Spiegelglas eine Glasröhre aufgesetzt ist, die oben einen Kopf, wie den der Coulomb'schen Drehwage, trägt. Auf dem Theilkreise K des Kopfes spielt ein an einem verticalen Stahldraht befestigter Zeiger z . An den Stahldraht ist ein

Fig. 57.

rz-
in
nd
er,
u-
lel
en
en
a,
en
sc
en
ist
gel

getheilter) Theilkreis K_1 angebracht. Liegt die Nadel gerade an dem Silberstreifen aa an, ohne dass der sie tragende Glasfaden tordirt ist, so weist sie auf den Nullpunkt dieses Kreises, ebenso wie der Zeiger z auf den des oberen Kreises K . Ihre Einstellung wird durch die Lupe l beobachtet. Das Messingrohr c lässt sich mittelst der Schraube d etwa um 1 bis 2 mm auf und nieder

stellen, so dass beim höchsten Stande der Streifen aa gerade die Nadel nn berührt. In dem Messingrohr c verschiebt sich mittelst des Hebels e ein zweites Messingrohr, in dessen Axe ein dicker, oben spiralig gewundener, unten zu einem Ring r umgebogener Silberdraht, der Zuleitungsdraht, durch zwei Schellackplättchen isolirt eingekittet ist. In eine kreisförmige Rinne im Inneren des Gehäuses kann ein ringförmiges Gefäss mit Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid gesetzt werden.

Beim Gebrauch kann man sich der bei der Drehwage erwähnten Methode bedienen. Zweckmässiger stellt man die Nadel nn rechtwinklig zum Streifen aa , hebt durch die Schraube d und Hebel e das Streifen und den Zuleitungsdraht bis zur Berührung mit nn und theilt allen dreien durch Verbindung des Ringes r mit der Elektrizitätsquelle Elektrizität mit. In obiger Stellung nimmt die Nadel am meisten Elektrizität an. Man senkt dann den Zuleitungsdraht und das Streifen aa , so dass die Nadel nn frei schwebt und von aa abgestossen wird. Durch Rückwärtsdrehen des Zeigers z um einen Winkel α wird der Glasfaden so weit tordirt, dass Nadel und Streifen einen bestimmten Winkel β mit einander bilden. Macht man denselben Versuch mit einer anderen Elektrizitätsquelle und muss bei gleicher Einstellung der Nadel den Zeiger z um den Winkel α_1 rückwärts drehen, so verhalten sich die den Quadraten der in den Apparat geführten Elektrizitätsmengen e und e_1 proportionalen Abstossungen der Nadel $e^2 : e_1^2 = \alpha + \beta : \alpha_1 + \beta$.

Lässt man den einmal geladenen Apparat längere Zeit stehen, so nähert sich die Nadel nn nur sehr langsam dem Streifen aa , so dass der Elektrizitätsverlust nur unbedeutend ist. Nach jedem Versuch wird der Streifen nn und der Silberdraht bis zum Contact mit der Nadel gehoben, der ganze Apparat abgeleitet und wieder Streifen und Silberdraht gesenkt. Wird dann die Nadel durch Drehung des Zeigers z auf Null gestellt, so giebt diese Drehung die rückbleibende Torsion des Glasfadens an. — Die Art der Ladung des Instrumentes kann durch Annäherung einer geriebenen Siegellackstange an den Ring r bestimmt werden ¹⁾.

Will man das Elektrometer noch besonders graduiren, so kann man den Zuleitungsdraht mit dem einen Pol einer am anderen Pol abgeleiteten galvanischen Säule von verschiedenen Zahlen von gleichen Elementen verbinden, so dem Leitersystem Elektrizitätsmengen ertheilen, welche der Elementenzahl proportional sind und jeweilen bei verschiedenen Ablenkungswinkeln β die Drehungswinkel α des Zeigers z beobachten.

Bei diesem Apparate sind die Einflüsse der Luftströmungen viel geringer, als bei der Coulomb'schen Drehwage; er ist namentlich auch brauchbar zur Messung kleiner Ladungen durch constante Elektrizitäts-

¹⁾ Wird der in die Schellackplättchen eingekittete Silberdraht locker, so kann beim Heben und Senken durch seine Reibung leicht eine störende Elektrizitätserregung eintreten. Vgl. auch Dellmann, Pogg. Ann. 86, 524, 1852; 106, 329, 1859.

quellen [z. B. zur Messung der Potentialdifferenz an den Polen einer galvanischen Säule ¹⁾].

- 196** Zu Beobachtungen der Luftelektricität verwendet Palmieri²⁾ ein Elektrometer, bei dem ähnlich wie bei dem von Dellmann in einem Glasgehäuse neben einem Bügel mit zwei festen horizontalen Armen eine horizontale, indess von ihm isolirte bewegliche Aluminiumnadel an zwei Coconfäden bifilar aufgehängt ist. Die Nadel trägt unterhalb der Drehungsaxe eine runde, horizontale Aluminiumscheibe, die in einer niedrigen cylindrischen Metallschale ihr genau conaxial und ohne dieselbe zu berühren schwebt. Die Schale ist mit dem festen Bügel verbunden. Wird sie elektrisirt, so wird die Aluminiumscheibe ungleichnamig, die Nadel gleichnamig elektrisirt und somit vom Bügel abgestossen. Eine unter der Nadel auf der Peripherie eines Ringes befindliche Kreistheilung, über welche die Enden des Bügels und der Nadel senkrecht hinabgebogen sind, gestattet, mittelst eines um den Fuss des Apparates drehbaren Mikroskopes die Ablenkung der Nadel zu bestimmen.


- 197** Das Sinuselektrometer von Riess³⁾. In einer von einem Messingdreifuss getragenen Hülse, Fig. 57 (a. f. S.), dreht sich auf einem Zapfen eine getheilte Messingscheibe. Ein auf die Hülse gelegter, eventuell durch eine Schraube festzustellender Ring trägt einen Arm mit einem Nonius, der auf der Theilung der Scheibe spielt und durch die Klemmschraube festgeklemmt werden kann. Auf der Scheibe ruht ein 16 cm weiter, 11,5 cm hoher Glas- oder Messingcylinder, der an zwei diametral gegenüber liegenden Stellen durchbohrt ist, daselbst einen mittelst Schellack eingekitteten, aussen in die Kugel endenden Metallstab trägt, und in der Mitte etwas nach unten umgebogen ist. Auf einer daselbst angebrachten Spitze spielt eine 85 mm lange, 1,5 mm dicke, in der Mitte kugelförmige, an den Enden zu abgerundeten Cylindern abgedrehte Magnetnadel. Eine Messingplatte, welche sich in einer um den Glascylinder gelegten Fassung dreht, schliesst denselben oben und ist mit einem Mikroskop zur Ablesung der Stellung der Magnetnadel, sowie mit einem auf die Theilung der Messingscheibe unten hinabreichenden Messingzeiger versehen. Bildet die Magnetnadel einen beliebigen „Standwinkel“ α mit dem Metallstabe unter ihr und werden demselben Elektrizitätsmengen e, e_1 zugeführt, so elektrisirt sich auch die Nadel und weicht aus ihrer Lage. Wird der ganze Glascylinder der Nadel um die Winkel φ resp. φ_1 nachgedreht, bis sie wieder unter dem mitgedrehten Mikroskop die frühere Einstellung gegen den Metall-

¹⁾ Ein ähnliches Elektrometer, bei welchem die bewegliche Nadel nur durch Vertheilung elektrisch wird, von Melloni, Compt. rend. 39, 1114, 1854. Vergl. auch Nestle's Ringelektroskop, Frankfurter Jahresber. 1863/64, S. 35. — ²⁾ Palmieri, Atti della R. Accad. di Napoli 7, 1, 1877 (auch schon Rendic. di Napoli 1869). Beibl. 2, 155, 1878. Cimento 18, 145. — ³⁾ Riess, Pogg. Ann. 96, 513, 1855. Abhandlungen 1, 3. Ein ähnlicher Apparat auch von R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 88, 497, 1853.

stab zeigt, so sind jetzt die auf ihrer Axe senkrechten Componenten der horizontalen Magnetkraft der Erde, welche sie in ihre ursprüngliche Lage zurückzudrehen streben, gleich $m \cdot \sin \varphi$ resp. $m \sin \varphi_1$, wo m eine von der Magnetisirung der Nadel und der Intensität des Erdmagnetismus abhängige Constante ist. Die diesen Componenten entgegenwirkenden ablenkenden Kräfte in Folge der Elektrisirung sind $e^2 f(\alpha)$ und $e_1^2 f(\alpha)$, wo $f(\alpha)$ eine von dem ursprünglichen Standwinkel abhängige Grösse ist.

Fig. 58.

Demnach verhält sich $e : e_1 = \sqrt{\sin \varphi} : \sqrt{\sin \varphi_1}$. Misst man dieselbe Elektricitätsmenge bei verschiedenen Standwinkeln α und α_1 , indem man die Einstellungen alternirend für den einen und anderen ausführt, um die Einflüsse der Zerstreuung der Elektricität zu eliminiren, so kann man in einer Tabelle die den jeweiligen Drehungen φ entsprechenden Elektricitätsmengen bei jenen Standwinkeln zusammenstellen. Man kann so Elektricitätsmengen vergleichen, die sich etwa innerhalb des Verhältnisses 1 : 20 halten. Für grössere Elektricitätsmengen sind stärker magnetisirte Nadeln, eventuell in weiterem Abstände von dem Metallstabe, anzuwenden ¹⁾.

¹⁾ Nach einem ähnlichen Princip ist das ältere Elektrometer von Peltier (Ann. de Chim. et Phys. [2] 62, 422, 1836) construirt, nur dass der Metallstab auf einem besonderen, auf dem Boden des Glascyinders ruhenden Fuss befestigt ist, und ein auf demselben angebrachter verticaler Ring, der mit einem durch den Glasdeckel des Cylinders führenden, zur Ladung bestimmten Metallstabe verbunden ist, auf einer Spitze einen dem Metallstabe parallelen  förmigen zweiten Metallstab trägt, an dem oben die Magnetonadel befestigt ist. —

196 Von den Apparaten der zweiten Art ist das zum Nachweis der Art der Ladung elektrisirter Körper bestimmte Bohnenberger'sche Elektroskop mit den Abänderungen von Fechner bereits seit langer Zeit in Gebrauch ¹⁾).

Ein dünnes, etwa 30 bis 40 mm langes und 2 bis 3 mm breites Goldblatt, Fig. 59, ist in einer unten offenen Glasglocke an einem Metallstabe mit Metallknopf zwischen zwei vergoldeten, elliptischen, mit der Längsaxe in der Verticalebene liegenden Metallplatten α und β so aufgehängt, dass eine auf seiner Fläche normale Ebene auch auf den Ebenen von α und β senkrecht steht. Diese Platten werden mit gleichen Quantitäten positiver und negativer Elektrizität mit Hilfe einer sogenannten trockenen Säule geladen, welche aus kreisförmigen Gold- und Silberpapierplatten besteht, die mit ihren Papierseiten unter einander verklebt und

Fig. 59.

alle in gleicher Lage in einer etwa 3 cm weiten und 24 cm langen Glasröhre zwischen zwei Messingplatten durch drei Seidenschnüre zusammengehalten werden. Diese Säule liegt in einem mit Glastüren versehenen Holzkasten. Auf die Enden der Glasröhre sind Messingfassungen gekittet, die mit den Endplatten der Säule in metallischer Berührung stehen. Sie tragen an Charnieren die Drähte c und f , welche oben durch einen mit Glasstäben ausgelegten, etwa 8 cm langen und 8 bis 10 mm breiten

Schlitz im Deckel des Kastens frei hindurchgehen und oberhalb ebenfalls an Charnieren die neben dem Goldblatt befindlichen Metallplatten tragen. Durch seitliche Schrauben, welche mittelst isolirender Zwischenstücke von lackirtem Glase mit den Drähten c und f verbunden sind, kann man die Platten α und β dem Goldblatt nähern. Vor der Säule bewegt sich an einem am Boden des Kastens angebrachten Charnier ein etwa 4 bis 5 mm dicker, der Axe der Säule paralleler (in der Figur nicht angegebener) Messingstab, der durch eine Feder von ihr entfernt gehalten und durch einen durch die vordere Glasplatte hindurchgehenden Knopf gegen ihre Endplatten gegengedrückt werden kann, wodurch die Säule vorüber-

Bei dem Elektrometer von Oersted (Pogg. Ann. 58, 612, 1841) ist der feste Metallstab durch einen Ω förmigen Metallbügel ersetzt, an dessen oberer Biegung die gegen seine Arme schlagende Magnetnadel mittelst eines Coconfadens aufgehängt ist. Eine an den Glaszylinder geklebte Theilung oder ein seitlich aufgestelltes Fernrohr gestatten, die Stellung der Nadel zu bestimmen.

¹⁾ Bohnenberger, Schweigger's Journ. 25, 159. Biot-Fechner, Lehrbuch der Experimentalphysik, Leipzig, 2. Aufl., 3, 56, 1829.

gehend entladen wird. Im Ruhezustande berührt er die Säule nicht ¹⁾. — Ertheilt man dem Goldblatt dieses Elektroskops eine Ladung, so schlägt es gegen die ihm ungleichnamig geladene Platte *a* oder *g* aus. Wird das Elektroskop nicht gebraucht, so werden die Platten *a* und *g* möglichst weit von einander entfernt.

Man muss vermeiden, dass das Goldblatt an einer der Platten längere Zeit haftet, da dadurch leicht die innere Fläche der Glasglocke elektrisch geladen wird und dann das Goldblatt, auch wenn es abgeleitet wird, sich nach einer Seite neigt. Durch Ersatz der Glocke durch eine an beiden Seiten mit Glasplatten geschlossene Blechhülle vermeidet man diesen Uebelstand ²⁾. Auch darf man die Platten beiderseits nicht zu nahe an das Goldblättchen bringen, da es sonst bei Berührung der einen von ihnen mit ihrer Elektricität geladen und abgestossen wird, zur anderen Platte fliegt, sich dort entgegengesetzt ladet und so hin und her schwingt.

Hankel ³⁾ hat dieses Instrument zu einem empfindlichen Mess- 199 instrument, einem Elektrometer, umgeformt, indem er zunächst die trockene Säule durch eine Kupfer-Wasser-Zinksäule ersetzte. 100 bis 200 kleine Gläser ⁴⁾ von etwa 4 cm Höhe und 3 cm Weite werden auf eine mit Schellack überzogene Glasplatte oder eine Paraffinplatte gestellt, mit Wasser gefüllt und durch Ω förmige Bügel von etwa 1 bis 2 cm Breite und 5 cm Schenkellänge verbunden, deren einer Schenkel aus einem Kupferblech, deren anderer aus einem Zinkblech besteht, welche oben mit einander verlöthet sind. In jedem Glase befindet sich der Kupferschenkel des einen und der Zinkschenkel des folgenden Bügels. In die Endgläser wird noch je eine einzelne Kupfer- und Zinkplatte dem Zink- und Kupferschenkel der letzten Bügel gegenüber eingesenkt, und diese Platten werden mit den neben dem Goldblatt befindlichen Platten *a* und *g*

¹⁾ S. eine Beschreibung dieses Elektroskops von Riess, Reibungselektricität 1, 18. — ²⁾ Andere, weniger zweckmässige Constructionen dieses Elektroskops von Behrens (Gilb. Ann. 23, 25, 1806), der auf eine Metallplatte zwei gleiche trockene Säulen mit ihren entgegengesetzten Polen nach oben stellte, zwischen denen das untere Ende des Goldblattes schwebte, und von Bohnenberger (Schweigg. J. 25, 159, 1819), der die beiden trockenen Säulen neben dem Goldblatt an dem Messingdeckel eines Glaszylinders herabhängen liess. Die elektrische Ladung der ganzen Oberflächen der Säulen kann hier störend einwirken. — ³⁾ Hankel, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. 1850, S. 71. . Abh. dera. 5, 392; 9, 5, 22, 206. Pogg. Ann. 84, 28, 1850. — ⁴⁾ Die Gläser kann man auch durch Reagirgläser von etwa 1 bis 2 cm Weite und 6 bis 7 cm Höhe ersetzen, welche, durch Streifen von Spiegelglas zwischen je zwei Reihen derselben von einander getrennt, in einen mit Kautschukplatten ausgefütterten Holzkasten eingesetzt werden, der dann mit Paraffin ausgegossen wird. — Branly (Compt. rend. 75, 431, 1872) verwendet statt der Kupfer-Zinkbügel dünne Platindrähte von $\frac{1}{2}$ mm Durchmesser, die mit 2 mm dicken Zinkdrähten direct durch Anschmelzen verlöthet werden. Aus diesen Drähten werden Bügel geformt, die in Reagirgläser voll Wasser von 1 cm Durchmesser und 3 cm Höhe tauchen. Das Wasser wird mit Paraffin übergossen, auf welches man nach dem Erstarren einige Tropfen Paraffinöl bringen kann. Besser verwendet man eine Säule von Calomelelementen.

des Elektrometers, Fig. 60, verbunden. Die Platten sind an Metallknöpfen befestigt, welche auf Schellackfüßen auf einem getheilten Messingachlitten stehen. Durch eine Mikrometerschraube *s* können sie einander genähert werden. Die Metallknöpfe stehen durch dünne Spiraldrähte mit

Fig. 60.

Klemmschrauben in Verbindung, die mittelst Schellack in das hinten durch eine Glasplatte geschlossene Messinggehäuse des Apparates eingekittet sind. Ein in horizontaler Richtung verschiebbares Mikroskop *M* mit Ocularmikrometer gestattet, den Ausschlag des Goldblattes zu messen. Zwischen der Säule und den Platten *a* und *g* ist noch ein Commutator

nach Art des Pohl'schen Gyrotrops (s. d. Cap. Apparate) eingefügt, nur dass die Quecksilbernäpfe *hiklmn* auf Schellackfüssen stehen und der Querstab *c*, welcher die in die Näpfe eintauchenden dreizackigen Bügel *o* und *d* trägt, ebenfalls aus Schellack besteht.

Ein grosser Vorzug dieses Instrumentes ist seine sehr geringe Capacität und die sehr schnelle Einstellung des Goldblättchens in die jeweilige Gleichgewichtslage ohne jegliche Hin- und Herschwingungen. Dasselbe bewegt sich fast völlig aperiodisch.

Zur Herstellung des Goldblättchens ist das dünnste Blattgold zu 200 wählen; um demselben eine grössere Länge zu geben, vereinigt man zwei sehr schmale Streifen mit zweien ihrer Enden durch Druck. Die Stellung, in welcher die beiden Messingplatten *a* und *g* gleichen Abstand von dem Goldblättchen besitzen, lässt sich finden, wenn man die Platten ableitet und die eine oder andere so lange verschiebt, bis die Ruhelage des Goldblättchens bei seiner Verbindung mit dem einen oder anderen Pol einer andererseits abgeleiteten Volta'schen Säule keine oder nur eine äusserst geringe Aenderung erleidet.

Wenn auch die Mitte der Säule, deren Pol durch den Commutator mit den Platten *a* und *g* verbunden ist, zur Erde abgeleitet ist, so werden doch sehr oft die Spannungen an den beiden Polen in Folge von Verschiedenheit der einzelnen Elemente nicht genau gleich sein. Dann zeigt das Goldblättchen bei seiner Verbindung mit der Erde einen Ausschlag, dessen Richtung angiebt, welche Hälfte der Säule zu verstärken oder zu schwächen ist. Man vermehrt oder vermindert dann die Anzahl der Elemente auf der betreffenden Seite. Da ein Element Zink-Kupfer-Wasser schon eine starke Aenderung hervorruft, so bewirkt man eine vollkommene Abgleichung durch Einfügen eines oder einiger viel schwächerer Zinn-Kupfer-Wasser-Elemente. Ein etwa noch übrig bleibender Ausschlag von 0,1 bis 0,2 Scalentheilen des Ocularmikrometers lässt sich bei den späteren Messungen als Correction in Rechnung bringen. Dieselben werden am zweckmässigsten so ausgeführt, dass man, nachdem dem Goldblättchen die zu messende Spannung zugeführt worden, den Commutator umlegt. Bei diesem Verfahren wird der Ausschlag verdoppelt und durch wiederholtes Umlegen eine mehrmalige Messung ermöglicht.

Wenn die Ausschläge sehr gross werden, so wachsen sie etwas stärker als die elektrischen Spannungen, welche dem Goldblättchen ertheilt werden. Es lässt sich aber die Correction, welche an den beobachteten Werthen angebracht werden muss, um sie den gegebenen Spannungen proportional zu machen, ermitteln, indem man das Goldblättchen mit den Polen eines, zweier oder mehrerer gleich starker galvanischer Elemente verbindet ¹⁾.

¹⁾ Abhandl. der K. Sächs. Ges. der Wiss. 5, 421.

Man kann dem Elektrometer eine sehr grosse Empfindlichkeit geben, so dass z. B. die elektrische Differenz zwischen den Polen eines Daniell'schen Elementes, also etwa eines Volt, einen Ausschlag von 150 Scalentheilen und mehr erzeugt. Die Empfindlichkeit lässt sich steigern durch Nähern der Platten α und g an das Goldblättchen, oder durch Ver-

Fig. 61.

mehrung der Anzahl der Elemente der Säule. Das letztere Verfahren verdient den Vorzug.

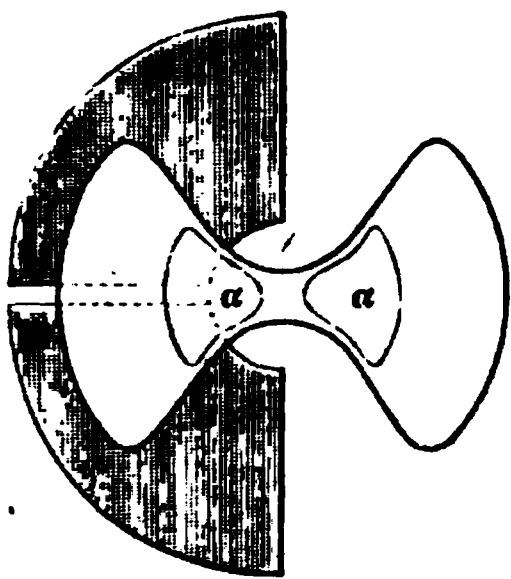
Da die Temperatur auf die elektrische Spannung an den Polen der Zink-Kupfer-Wasser-Elemente von Einfluss ist, so können sich im Laufe eines Tages die Spannungen an den Platten α und g etwas ändern. Man misst die Aenderung durch Verbindung des Goldblättchens mit einem

Normalelemente, z. B. dem einen oder anderen Pol eines andererseits zur Erde abgeleiteten Elementes von Latimer Clark oder von v. Helmholtz, und ändert entweder die Anzahl der Elemente der Säule angemessen ab, oder reducirt die beobachteten Ausschläge mittelst der durch das Normalelement erzeugten Ausschläge auf einen bestimmten Werth des letzteren ¹⁾).

Das Quadrantelektrometer von W. Thomson ²⁾ ist in seiner Original- 201 construction im Wesentlichen folgendermaassen eingerichtet.

Eine aussen mit Stanniol bekleidete Glasglocke ist oben mit einer Messingfassung versehen, Fig. 61 bis 63. Sie kann mittelst derselben

Fig. 62.



luftdicht an einen auf drei Füßen mit Stellschrauben befestigten Deckel etwa mittelst Bajonettverschlusses angehängt werden. Der Deckel trägt an drei lackirten Glasstäben die „Quadranten“ *a*, *b*, *c*, *d*. Dieselben sind hergestellt, indem eine hohle, etwa 1 cm hohe und 6,5 cm im Durchmesser haltende Büchse von Messingblech durch zwei um 90° gegen einander geneigte Verticalschnitte in vier Theile zerschnitten ist. Drei der Quadranten sind mit ihren oben mit Messingfassungen versehenen Glasstäben unbeweglich an dem Deckel be-

festigt. Der den vierten Quadranten tragende Glasstab lässt sich mit seiner Fassung in einem radialen Schlitz im Deckel durch eine horizontale Schraube zurückschieben, um in das Innere der Büchse die „Nadel“ einführen zu können. Die letztere besteht aus einem etwa 5 cm langen, in der Mitte 2 bis 3, an den Enden 12 bis 15 mm breiten, daselbst abgerundeten, biscuitförmigen, etwa zwei Octanten des Kreises umfassenden Aluminiumblech von etwa 0,07 gr Gewicht, welches von einem 8 cm langen Draht getragen wird, der mittelst eines Coconfadens an den oberen Deckel eines auf den Deckel der Glasglocke aufgesetzten besonderen kleinen Blechgehäuses angehängt ist. Zweckmässiger giebt man der Nadel die Form der Figur 62. An dem Draht dicht unter seinem oberen Ende ist ein kleiner Hohlspiegel von 0,8 cm Durchmesser und 20 mg Gewicht befestigt, vor dem in das Blechgehäuse ein ebenes Glasfenster eingesetzt ist. Der Hohlspiegel entwirft das Bild eines beleuchteten Spaltes auf einer Scala (vgl. §. 44). Auch kann er durch einen ebenen Spiegel, das Glasfenster durch eine

¹⁾ Ein anderes Verfahren s. ebend. S. 427. Eine für Messungen der atmosphärischen Elektricität im Freien geeignete transportable Form des Instrumentes s. ebend. — ²⁾ Die Elektrometer von Thomson sind zuerst erwähnt und beschrieben: Rep. Brit. Assoc. 1855 [2], p. 22; Acad. Pont. dei N. Lincei. 1857; Cimento 8, 115, 1858; Phil. Mag. [4] 20, 253, 1860 (absolutes Elektrometer); dann Rep. Brit. Assoc. 1867, p. 489 und Reprint of Papers on Electrostatics and Magnetism, London 1872, p. 257, 260—312.

Sammellinse ersetzt werden. Nach unten ist der die Nadel tragende Draht durch einen dünnen Platindraht *so* verlängert, der am Boden der Glasglocke in eine Schicht concentrirter Schwefelsäure taucht und durch ein daselbst befestigtes Platingewicht gespannt erhalten wird. An dem Spiegel ist ein sehr kleiner Magnet befestigt, und ausserhalb

der Glasglocke sind zwei Magnete oder ein Hufeisenmagnet in einer solchen Lage aufgestellt, dass die Nadel gerade inmitten der Schlitze zwischen je zweien Quadranten schwebt. Der die Nadel tragende Platindraht ist von einem von den Quadranten isolirten, an dem Deckel befestigten Metallrohre umgeben, um äussere elektrische Einflüsse zu vermeiden.

Die Quadranten sind kreuzweise mit einander durch dünne spiralförmige Drähte verbunden. Von je einem derselben geht durch eine Hülse im Deckel des Gehäuses ein mit einer Ebonitröhre umkleideter Draht, durch welchen die Quadranten z. B. mit den Polen einer Säule oder anderen Elektrizitätsquellen verbunden oder zur Erde abgeleitet werden können. Durch eine dritte Hülse geht ebenso isolirt ein Draht bis zu der Schwefelsäure, durch welchen derselben Elektrizität zugeführt und so die aus der Glasglocke, mit der Säure und der äusseren Stanniölhülle gebildete Leydener Flasche geladen wird. Der Draht wird nach der Ladung gehoben und so seine Verbindung mit der Schwefelsäure unterbrochen. Die Flasche behält in Folge der Trockenheit ihres inneren Raumes die Ladung sehr lange bei; indess isolirt nur ausnahmsweise das Glas (z. B. Flintglas aus Glasgow vom Mechaniker White) hinlänglich gut zu ihrer Herstellung. Eine Dosenlibelle auf dem Deckel gestattet den Apparat zu horizontiren.

Um die Flasche auf gleicher Ladung erhalten zu können, bringt Thomson auf dem Deckel in einem besonderen kleinen Gehäuse noch einen Füllapparat¹⁾ (replenisher) und eine Art Elektrometer an. Der

Fig. 64.

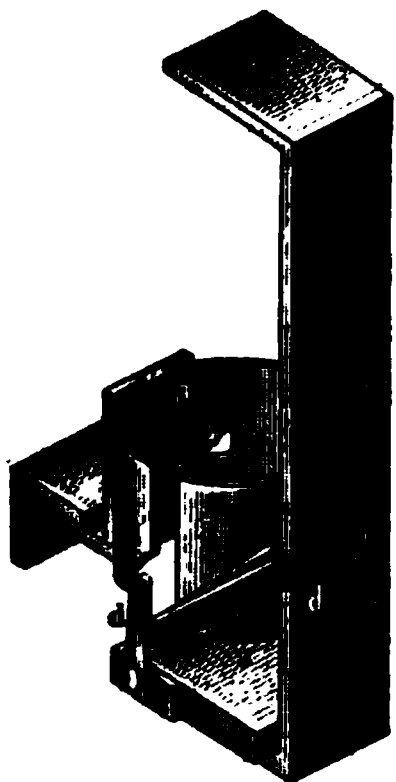
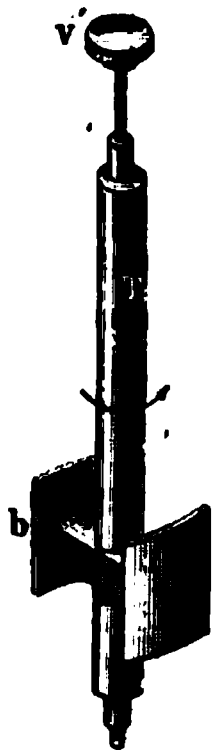


Fig. 64a.



erstere, Fig. 64, besteht aus einem drehbaren, verticalen Stab von Ebonit *T*, dessen oberes Ende aus dem Deckel des Gehäuses hervorragt. Er trägt zwei cylindrisch gebogene, etwa 60° umfassende, etwas schräg gegen ihn gestellte Metallstücke *b*, die Lader, Fig. 64. Letztere drehen sich innerhalb zweier ebenso cylindrisch gebogener, etwa 120° umfassender, auf eine Ebonitplatte aufgesetzter und einander gegenüber stehender Metallstücke *aa*, der Vertheiler, Fig. 64a, die mit den Belegungen der Flasche verbunden sind. Die Lader berühren bei der Drehung zwei Federpaare; das erste, die mit einander verbundenen

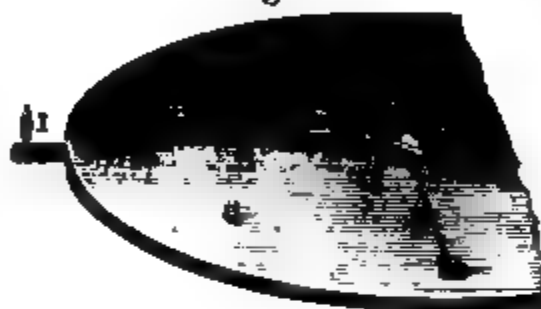
Leiterfedern *cc*, wenn sie gerade vor den Vertheilern angelangt sind, das zweite, die mit den Belegungen der Flasche verbundenen Empfangsfedern *dd*, wenn sie gerade aus den Vertheilern heraustreten. Stehen die Lader in der ersten Lage, wo sie durch die Leitfedern verbunden sind, so werden in ihnen durch Influenz seitens der Vertheiler entgegengesetzte Elektrizitäten erregt; drehen sie sich, so geben sie dieselben je nach der Drehungsrichtung durch die Empfangsfedern an die gleich- oder ungleichnamig geladenen Flaschenbelegungen *ab* und stärken oder schwächen somit ihre Ladung.

¹⁾ Ueber einen solchen, durch einen Wassermotor bewegten „Replenisher“ s. Threlfall, Proc. Cambr. Phil. Soc. 5, part 4, 226, 1885. Beibl. 10, 231.

Das die Ladung messende Prüfelektrometer, Fig. 65 und 66, besteht aus einem quadratischen, in einen längeren Hebel auslaufenden Aluminiumblech p , welches in einem besonderen, auf den Deckel des Elektrometers aufgesetzten Gehäuse durch einen durch zwei Löcher β im Blech und ein kleines dachförmiges Blechstück darauf hindurchgezogenen und an den Enden gespannt erhaltenen Platindraht f nahezu in horizontaler Lage erhalten wird, so dass der Hebel mit seinem Ende etwas nach unten weist. Das Ende ist zur sicheren Beobachtung gabelförmig ausgeschnitten. Ueber die Gabel ist ein horizontales dunkles

Fig. 65.

Fig. 66.



Dachhaar ausgespannt, welches durch eine Lupe l beobachtet wird. Hinter dem Haar befindet sich eine kleine weisse Emailplatte, auf der über einander zwei kleine schwarze Kreise in kaum Haarbrette Abstand gezeichnet sind. Das Haar am

Hebel wird so eingestellt, dass es gerade zwischen ihnen liegt. Man kann dies bis auf weniger als 0,005 mm genau bewerkstelligen. Anschlagschrauben schränken die Bewegung des Hebels nach oben und unten in gewisse Grenzen ein. Unter dem Platinblech ist ein kreisförmiges, horizontales Metallblech G von 38 mm Durchmesser angebracht, welches demselben durch eine Schraube auf 2,5 bis 5 mm genähert werden kann. Dieser Apparat ist mit der inneren Belegung der Flasche verbunden. Die Empfindlichkeit des Prüfelektrometers wird durch Veränderung der Entfernung des unteren Blechs vom Aluminiumblech und verschieden starke Anspannung des dasselbe tragenden Drahtes regulirt. Wird die Ladung der Flasche durch den Füllapparat immer gleich erhalten, so stellt sich in Folge der Abstossung des Platinblechs durch das kreisförmige Blech der Hebel an ersterem immer auf gleiche Höhe ein.

203

Bei dem Thomson'schen Quadrantelektrometer ist es umständlich, das Potentialniveau der inneren Belegung der Flasche und der Nadel constant zu erhalten.

Bequemer kann man dies durch Verbindung des die Belegung ladenden Drahtes mit dem einen Pol einer vielpaarigen Säule erreichen, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet ist. Man bedient sich dazu der §. 190 beschriebenen oder einer Säule aus Calomelementen.

Eine sehr bequeme Construction des auf diese Weise modificirten Quadrantelektrometers rührt von Angot, Branly und namentlich Mascart her. In etwas veränderter praktischer Ausführung durch E. Stöhrer

Fig. 67.

nach meinen Angaben hat der Apparat die folgende Einrichtung.

Auf einem Messingdreifuss mit drei Stellschrauben, Fig. 67, dreht sich auf einem conischen Zapfen eine Messingplatte, auf welcher drei Messingsäulen eine eben solche Messingplatte tragen. Auf der unteren drehbaren Platte sind auf Glasfüssen, wie im Thomson'schen Elektrometer, die Quadranten angebracht, zwischen denen sich die Nadel befindet, deren Draht unten zu einem in ein Gefäss voll Schwefelsäure tauchenden Ring umgebogen ist. Dieses Gefäss wird zweckmässig aus zwei in einander gestellten Gläsern hergestellt, um das Ueberlaufen der Säure zu verhüten. Durch den Deckel gehen die zu den Quadranten und der Schwefelsäure führenden Drähte. Eine auf den Deckel und die drehbare Bodenplatte aufgeschliffene (in der Figur nicht gezeichnete) Blechtrommel dient zum Bedecken des Apparates. Der in der Mitte durchbohrte Deckel trägt, ganz wie

§. 44 beschrieben ist, einen Messingbügel, der oben in einen Ring endet, in welchen eine Fassung mit einer Glasröhre eingeschliffen ist. Der an der Nadel befestigte Spiegel schwebt in dem inneren Raume des Bügels. Eine Metallbüchse mit seitlichem Fenster wird über denselben gesetzt.

Oben trägt die Glasröhre eine Fassung, in der sich ein Messingstab verschieben und durch eine Schraube feststellen lässt. Der Stab ist unten aufgeschlitzt und conisch verjüngt. Seine beiden Hälften tragen dort zwei kleine Ringe, in welche die Enden eines Coconfadens gebunden werden, in dessen Mitte der zu einem Haken gebogene Draht mit der Nadel eingehängt wird. Derselbe ist also bifilar aufgehängt. Der Stab ist axial durchbohrt. Die Durchbohrung verläuft unten conisch. Durch Einschrauben eines unten halbkugelförmigen Metallstabes kann man die Ringe am unteren Ende des Stabes aus einander pressen und dadurch den Abstand der Coconfäden verändern ¹⁾.

Vor jeder Beobachtungsreihe ist die Schwefelsäure umzurühren, da sonst in Folge der Wasseranziehung an ihrer Oberfläche ungleich dichte Stellen entstehen und die Nadel nach einer Ablenkung häufig nicht wieder in ihre Ruhelage zurückkehrt. Sonst erfolgt die Rückkehr in dieselbe in Folge der grossen Zähigkeit der Säure aperiodisch.

- 204 Die Unbequemlichkeiten, welche die bifilare Aufhängung der Nadel mit sich bringt in Folge von elastischen Nachwirkungen, sowie der oft schwierig constant zu erhaltenden Nulllage in Folge der Zähigkeit der Schwefelsäure, hat Hallwachs ²⁾ vermieden, indem er sie an einem durch Abätzen in verdünnter Salpetersäure auf nur etwa 0,077 mm Durchmesser gebrachten Eisendraht von etwa 0,3 m Länge aufhängt ³⁾. Durch den Draht erfolgt zugleich die Verbindung der Nadel mit der Elektrizitätsquelle; Schwefelsäure ist nicht erforderlich. Der Draht wird mit Wood'schem Metall und Colophonium an ein Doppel-V gelöthet, in welches der Spiegel und die Aluminiumnadel von 0,06 mm Blechdicke mit sectorenförmigen Ausschnitten eingehängt ist. Die Aufstellung des Quadranten erfolgt wie bei dem §. 203 beschriebenen Stöhrer'schen Elektrometer. Die Luftdämpfung durch die Quadranten genügt, das Dämpfungsverhältniss ist etwa 3,6.

Die Empfindlichkeit des Instrumentes ist in Folge der stärkeren Torsionselasticität des Eisendrahtes im Allgemeinen kleiner, als bei bifilarer Aufhängung der Nadel an Coconfäden. Deshalb verwendet Hallwachs einen Potentialverstärker, ähnlich dem Duplicator oder dem Replenisher von Sir W. Thomson, um ihre Ladung zu steigern ⁴⁾.

- 205 Verbindet man die Quadrantenpaare des einen oder anderen dieser Elektrometer mit den Polen einer Säule, z. B. einer 100 paarigen Kupfer-

¹⁾ Ebonitfüsse (vgl. Curie, Lum. él. 22, 59, 1886) isoliren zwar anfangs besser als Glas, verlieren aber bald diese Eigenschaft.

²⁾ Hallwachs, Wied. Ann. 29, 3001, 1886.

³⁾ Ganz ähnlich Gouy, Compt. rend. 110, 1125, 1890. Beibl. 14, 632. Auch Curie, Lum. él. 22, 148, 1886, hängt die nur $\frac{1}{40}$ mm dicke Aluminiumnadel an einem $\frac{1}{50}$ mm dicken Platindraht innerhalb magnetisirter Stahlquadranten auf. Auch verwendet er nur zwei durch einen Spalt getrennte Halbkreise, über und unter denen zwei parallele Nadeln über einander hängen.

⁴⁾ Das Nähere s. Hallwachs. Wied. Ann. 29, 300, 1886.

Wasser-Zink- oder Kohle-Chromsäure-Zinksäule und die Nadel mit dem einen Pol eines andererseits abgeleiteten Clark-Elementes, so wendet sich die Nadel den Quadranten zu, welche ihr entgegengesetzt geladen sind. Man misst den Ausschlag an der Scala. Kehrt man die Verbindung mit den Polen des Elementes vermittelt eines Commutators (vgl. auch das Capitel „Apparate“) um, so muss die Verschiebung des Spiegelbildes nach der entgegengesetzten Seite die gleiche sein, wie vorher; sonst ist die Nadel durch Drehung der Glasröhre auf dem Gehäusedeckel und durch die des Gehäuses selbst anders einzustellen. Würde man die Verbindung der Quadranten mit der Säule ungeändert lassen, dafür aber die Nadel mit dem anderen Pol des Clark-Elementes verbinden, so könnten Ungleichheiten entstehen, da sich in beiden Fällen die Potentialdifferenz zwischen der Erde und dem ableitenden Draht im entgegengesetzten Sinne zu der Potentialdifferenz an den Polen des Elementes addiren würde. Bedient man sich eines oder mehrerer hinter einander verbundener, ganz gleicher Clark'scher Elemente, so kann man sich überzeugen, ob die Ausschläge der Zahl der Elemente oder der derselben proportionalen Potentialdifferenz an ihren Polen proportional sind, bzw. das Verhältniss der den einzelnen Ausschlägen entsprechenden Potentialdifferenzen der entgegengesetzt geladenen Quadranten bestimmen, wobei wieder die Erregung der Ableitung durch die Erde durch Umkehrung der Verbindung zu eliminiren ist.

Auch kann man die Nadel allein laden, die Quadrantenpaare und die Hülle des Instrumentes zur Erde ableiten. Bestehen letztere aus gleichem Stoff, so dass sie durch Erdcontact auf gleiches Potential geladen sind, so muss die Influenz der Nadel nach allen Seiten die gleiche sein, dieselbe auf Null stehen bleiben.

Um die Nadel hierbei auf beliebige Potentiale zu laden und dabei zugleich das Elektrometer zu aichen, kann man eine Säule durch einen Drahtkreis schliessen, welcher ein (etwa durch Vergleichung mit einem Silbervoltameter auf absolutes Maass, z. B. Ampère's) geaichtes Galvanometer und einen ebenso (z. B. auf Ohm's) geaichten Rheostaten enthält. Man leitet einen Punkt *A* des Rheostaten zur Erde ab und verbindet andere, durch einen bestimmten Rheostatenwiderstand von ersterem Punkte getrennte Punkte *B* mit der Nadel. Man erhält dabei durch einen zweiten eingeschalteten Rheostaten die Stromstärke im Schliessungskreise constant. Ist dieselbe i Amp., der Widerstand zwischen *A* und *B* gleich r , so ist das Potential von *B* gleich ri , wobei freilich die Potentialdifferenz zwischen *A* und der Erde zu berücksichtigen, event. durch Umkehrung der Verbindungen zu eliminiren ist (s. w. u.).

Diese Versuche sind bei verschiedenen Temperaturen auszuführen, um die Aenderungen der Angaben derselben hierbei, den sogenannten „Temperaturcoefficienten“ des Instrumentes, zu prüfen.

Verbindet man dann die Nadel mit verschiedenen Elektrizitätsquellen, so kann man ihr Potential aus den Ausschlägen bestimmen, und umge-

kehrt, wenn man die Nadel auf ein bestimmtes Potential ladet, dem Quadrantenpaare eine bestimmte Potentialdifferenz ertheilen, z. B. durch Verbindung mit den Polen einer Säule, und auch letztere messen ¹⁾).

- 206 Soll das Instrument weniger empfindlich sein, so verwendet man nur zwei Quadranten und lässt die anderen isolirt. Die Körper *A* und *B*, deren Potentialdifferenz gemessen werden soll, werden dann der eine *A* mit dem zu dem einen Quadrantenpaar führenden Leiter, der andere *B* mit dem Gehäuse des Instrumentes verbunden. Dabei werden die Ablenkungen bei gleichen Potentialdifferenzen auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{13}$ reducirt. Auch bedient sich Thomson eines an einem Glasstabe hängenden isolirten Metallsectors, welcher über dem einen oder anderen Quadranten befestigt wird. Am wenigsten schwächt dieser Sector, wenn er über dem isolirten Quadranten angebracht wird, stärker, wenn er über dem mit *A* verbundenen Quadranten angebracht und mit letzterem verbunden wird, wobei in beiden Fällen *B* abgeleitet ist; noch mehr, wenn derselbe mit *A*, *B* aber mit dem einen Quadranten unter oder neben dem Sector verbunden wird, am stärksten, wenn *A* mit dem Sector allein verbunden wird, *B* mit dem Gehäuse, die Quadranten also isolirt sind ²⁾).

- 207 Für Messung höherer Potentiale hat danach Righi ³⁾ dem Quadrantelektrometer folgende recht zweckmässige Form gegeben (Fig. 68).

Auf einer Messingplatte stehen zwei Glasfüsse, welche eine cylindrische, flache, 2 cm hohe und 6 cm im Durchmesser haltende Büchse von Messingblech tragen. Der Boden derselben ist in der Mitte durchbohrt, der Deckel hat zwei einander gegenüberliegende sectorenförmige Ausschnitte von etwa 80°. Er trägt in der Mitte eine Messingröhre von 1 cm Durchmesser und 14 cm Höhe. In derselben dreht sich oben ein Metallconus (Fig. 69), welcher vertical von einem viereckigen Loch durchbohrt ist, in dem sich ein vierseitiges Stäbchen von Messing verschiebt, das oberhalb in eine Schraube endet. Auf letzterer dreht sich eine Messingkugel, die durch einen über die Schraube übergreifenden Bügel an der Fassung festgehalten wird. Durch Drehung der Kugel hebt oder senkt sich das vierseitige Stäbchen, ohne sich selbst dabei drehen zu können. Unterhalb ist das Stäbchen aufgeschlitzt und seitlich mit einer Schraube versehen, wodurch man in den Schlitz einen dünnen Platindraht einklemmen kann ⁴⁾. An den Platindraht ist ein 1 mm dicker, verticaler Stahldraht von 4 cm Länge angelöthet, an welchem die Nadel befestigt ist. Sie besteht aus einem Kupferblech, welches in die Form zweier, einander gegenüberliegender, etwa 60° umfassender Kreissectoren von 2,5 cm Radius ausgeschnitten

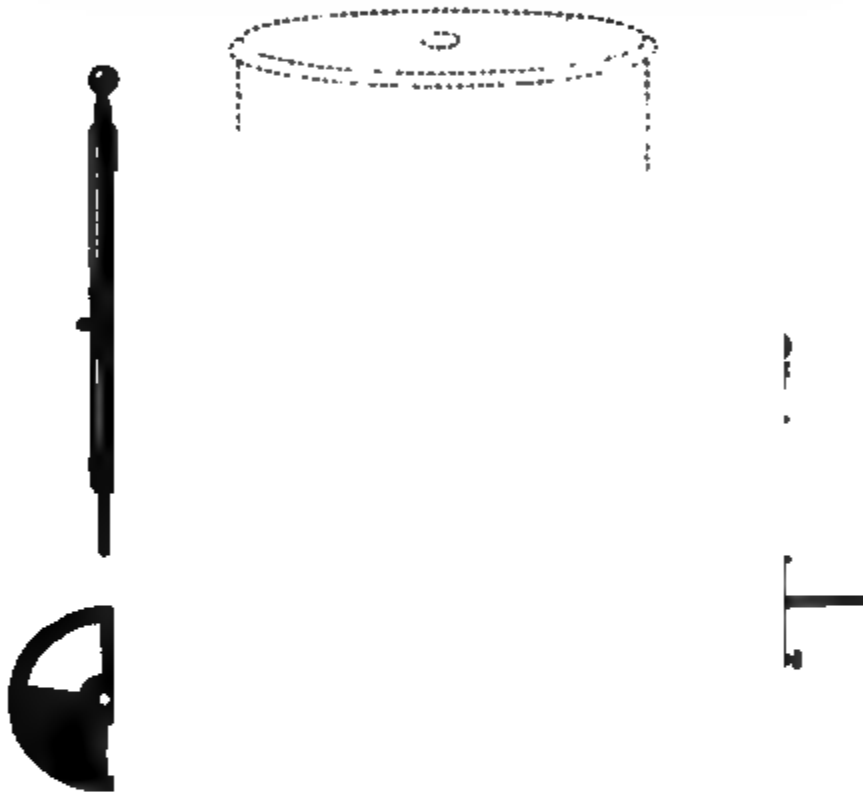
¹⁾ Vgl. Hallwachs, Wied. Ann. 29, 1, 1886. — ²⁾ W. Thomson, Reprint of Papers, p. 277, May 1870. — ³⁾ Righi, Rend. di Bologna [3] 7, 2, p. 193, 1876. Quincke, Wied. Ann. 19, 564, 1883.

⁴⁾ Die Einrichtung entspricht der zur Aufhängung der Magnetnadeln am Galvanometer häufig verwendeten, wo nur der vierkantige Stab durch einen Haken, der Platindraht durch einen Coconfaden ersetzt ist (s. Bd. III).

ist und in der Mitte der Büchse schwebt. Unten schiebt sich der Stahldraht in eine Fassung ein, in welche ein 6,5 cm langer, unten mit einem horizontalen Glimmerblatt von 2 cm Durchmesser tragender verticaler Stahldraht eingesetzt ist, der ausserdem oben von einer leichten kreisförmigen Fassung von 2 cm Durchmesser unterbrochen ist, in welche ein leichter Glasspiegel eingesetzt ist. Auf die Büchse wird von unten mittelst eines Bajonettverschlusses ein Messingcylinder von 3 cm Durchmesser und 4 cm Höhe aufgeschoben, der gegenüber dem Spiegel eine 2 cm weite Öffnung hat und in dem mittelst eines unten angebrachten

Fig. 68

Fig. 69.



Randes ein mit Oel zum Theil gefülltes Becherglas hängt, in welches das Glimmerblatt eingesenkt ist.

Ausserdem verschiebt sich auf dem verticalen Messing-

rohr oben auf dem Apparat eine 1,8 cm lange Messinghülse mit einem horizontalen, 7 cm im Durchmesser haltenden Messingkreis.

Ueber den ganzen Apparat wird ein cylindrisches Zinkgehäuse von 40 cm Höhe und 18 cm Durchmesser gesetzt, welches gegenüber dem Spiegel durch eine durch ein Glimmerblatt verschlossene Oeffnung von 4 cm Höhe und 6 cm Breite unterbrochen ist und durch eine angelöthete kleine Schraube mit der Erde verbunden wird. In der Mitte des Deckels ist in einer Messingfassung eine kreisrunde Glasscheibe von 6 cm Durch-

messer angebracht, durch welche in der Mitte eine Glasröhre geht, in die ein Messingdraht mit einer Klemmschraube eingesetzt ist. Derselbe trägt unten an einer Messingspiralfeder ein Messinghütchen, welches sich auf den Träger der Nadel aufsetzt. Durch diesen Draht wird das Instrument mit der Elektrizitätsquelle verbunden.

Die Nadel wird so gestellt, dass ihre einen Kanten unter der Mitte der nicht ausgeschnittenen Sektoren des Deckels der Messinghülse schweben. Beim Elektrisieren dreht sie sich durch eine Kraft, welche dem Quadrat des Potentials entspricht. Durch Verschieben der Metallscheibe an dem Messingrohr kann die Empfindlichkeit des Apparates abgeändert werden ¹⁾.

¹⁾ Im Texte sind die jetzt wohl verbreitetsten Formen des Quadrantelektrometers kurz beschrieben. An demselben sind indess noch mannigfache, zum Theil recht zweckmässige Veränderungen vorgenommen worden.

Für weniger empfindliche Instrumente und Demonstrationszwecke kann man die vier Quadranten durch vier einfache Blechsectoren ersetzen, über denen die Nadel schwebt (Angot, Ann. de l'École normale [2] 3, 253, 1874), auch hat man nur zwei halbkreisförmige Sektoren einander gegenübergestellt, über deren Trennungslinie die Nadel schwebt (s. auch p. 172, Anm. 3) und die durch Drähte, welche durch Löcher in der Glaswand der Leydener Flasche oder über ihren Rand nach aussen führen, geladen werden (Divided ring electrometer Thomson's, sowie ein Apparat von Kirchhoff, construiert von Desaga). Die Flasche wird in eine Blechhülle mit Drahtgazefenstern eingesetzt und in der Flasche der nach unten von der Nadel geführte Draht noch mit einer Blechhülle umgeben. Man begegnet dabei dem Uebelstande, dass bei etwaigen Längenänderungen des Aufhängefadens der Nadel und verticalen Schwankungen derselben während des Versuches sich ihre Entfernung von den geladenen Sektoren und somit die Empfindlichkeit des Instrumentes ändert. Bei Anwendung der kastenförmigen Quadranten ist dies weniger der Fall, da die Nadel oben und unten von den geladenen Blechen umgeben ist und sich dem oberen nähert, wenn sie sich vom unteren entfernt und umgekehrt.

Guglielmo (Riv. Scient. Industr. 1887; Beibl. 12, 367, 1888; Rend. Lincei 6, 228, 1890; Beibl. 15, 114) verwendet statt der Quadranten eine runde, durch ein Loch von 3 cm Weite durchbohrte, mit Stanniol belegte oder besser versilberte Spiegelglasplatte. In die Belegung werden zwei um 90° gegen einander geneigte Diametralschnitte gemacht, die mit Schellack lackirt werden. Dadurch sind die Quadranten in eine Ebene gebracht. Man kann auch behufs grösserer Empfindlichkeit die Glasplatte beiderseits belegen und auch unterhalb eine zweite Nadel anbringen, bezw. mehrere conaxiale Glasplatten und an einer gemeinsamen Axe befestigte Nadeln dazwischen verwenden. Das Eindringen der Ladungen in das Glas, sowie Uebergehen derselben an die Schnitte soll bei relativen Messungen constanter Potentiale nicht stören.

Blondlot und Curie (Lum. électr. 22, 57, 1886; Compt. rend. 107, 864, 1888; Beibl. 13, 88) ersetzen die Nadel durch eine nur $\frac{1}{40}$ mm dicke Aluminium-Kreisscheibe, welche durch einen diametralen, mit Hartgummi ausgefüllten Schlitz in zwei Hälften getheilt ist (vgl. auch Morelli, Mem. di Torino 22, 22, 1888. Beibl. 13, 229), und hängen sie zwischen einem nach oben und einem nach unten gehenden gespannten verticalen Platindraht auf, welche zugleich die Zuleitung zu den beiden Hälften vermitteln. Die Sektoren sind ebenfalls durch je zwei Halbkreise ersetzt, von denen je die über und unter der Nadel befindlichen mit einander verbunden werden können. Diese Halbkreise sind Magnete und dämpfen die Schwingungen der Nadel. Ist der Winkel zwischen den Spalten der Nadel und den Halbkreisen nicht zu klein, so ist die Ablenkung gleich $\alpha = K (V_1 - V_2) (V_3 - V_4)$, wo V_1 und V_2 die Potentiale der beiden Hälften des beweglichen Kreises, V_3 und V_4 die der beiden Sektoren sind. Der Vortheil ist, dass kein Drehungsmoment unabhängig von der Torsion existirt, welches die Nadel in ihre symmetrische Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt.

Sind die Potentialniveaux der Quadrantenpaare V_1 und V_2 , ist das Potentialniveau der Nadel gleich V , so setzt sich die Wechselwirkung der Quadranten und der Nadel aus der Wirkung der direct in sie hineingeführten Elektrizitätsmengen und der der indirect durch Influenz vertheilten Elektrizitäten zusammen. Liegt die Nadel zu beiden Quadranten symmetrisch, so heben sich die Wirkungen der von ihrer Elektrizität

Das Instrument kann als gewöhnliches Elektrometer dienen, wenn man die Pole der ladenden Säule mit den beiden Hälften der Nadel verbindet. Die Ausschläge sind proportional der Potentialdifferenz zwischen den Sektoren. — Werden die beiden Sektoren mit den beiden Halbkreisen der Nadel verbunden, so dass $V_1 = V_3$, $V_2 = V_4$ ist, so ist $\alpha = K (V_1 - V_2)^2$.

Das Instrument kann auch als Differentialelektrometer verwendet werden, wenn man die oberen und unteren Hälften der Sektoren von einander trennt.

Die magnetische Dämpfung der Schwingungen der Nadel durch Anwendung magnetischer Stahlquadranten ist zuerst durch Donati (N. Cim. [2] 15, 95, 1876) benutzt worden, wobei die einander gegenüberliegenden Stellen der Quadranten, sowohl in ihren beiden Ebenen, als auch in ihren beiden Diametralschnitten entgegengesetzt polar sind.

Ledeboer (Lum. électr. 22, 145, 1886. Beibl. 11, 100) bewirkt diese Magnetisirung, indem er die oberen und unteren eisernen Quadrantenplatten mit Fortsätzen versieht, welche sich auf die abwechselnd entgegengesetzten Pole im Kreise herumstehender Magnete auflegen.

Die einfachste Art der magnetischen Dämpfung dürfte die sein, dass man nach Donati (Rendic. di Bologna 1886/87, p. 92; Beibl. 11, 823, 1887) an dem die Nadel tragenden und nach unten verlängerten verticalen Draht ein rechteckiges Plättchen oder besser einen geraden Cylinder von Aluminium von sehr geringem Trägheitsmoment conaxial befestigt, welcher zwischen den Polen eines mässig starken Stahlmagneten schwebt.

Man muss prüfen, ob auch nicht durch magnetische oder diamagnetische Einwirkung des Magneten auf die Masse des Cylinders eine neue Richtkraft erzeugt wird, also ob mit oder ohne Magnet die Einstellung der Nadel die gleiche bleibt.

Bei anderen Apparaten von Edelmann (Carl's Repertorium, 15, 461, 1879) ist die Nadel aus zwei Cylindermantelabschnitten hergestellt, die unter sich durch Querarme verbunden sind. Entsprechend ist das Quadrantensystem aus einem vertical stehenden Cylinder gebildet, der durch zwei senkrecht auf einander durch die Axe geführte Schnitte in vier Quadranten getheilt ist. Der Spiegel an der bifilar aufgehängten Nadel ist oberhalb derselben befestigt und das elektrometrische System durch eine unten geschlossene, an dem Deckel durch Bajonettverschluss befestigte Glasglocke verschlossen, die unten concentrirte Schwefelsäure enthält, in welche ein Flügel taucht, der an einem verticalen, unten an der Nadel befestigten Stabe angebracht ist (zweckmässiger wäre eine Metallglocke, in der das die Säure enthaltende Glasgefäss steht). Die Säure ist durch einen durch die Glasglocke gehenden Draht mit einer trockenen oder anderen Säule in Verbindung. — Vgl. auch einen Apparat von Carpentier mit magnetischer Dämpfung; Compt. rend. 104, 1694, 1887; Beibl. 11, 715.

E. Becquerel bildet die Nadel aus einem an beiden Enden mit verticalen Kreisen versehenen horizontalen Stab; die Quadranten sind durch vier verticale Metallplatten ersetzt (Mascart, Traité d'Électr. 1, 406).

Sir W. Thomson lässt für praktische Zwecke die nahezu wie gewöhnlich geformte Aluminiumnadel des Elektrometers in einer Verticalebene auf einer Schneide ruhen, an der ein Gegengewicht angebracht ist. Die Nadel trägt überdies einen auf einer Theilung spielenden Zeiger. Die Quadranten bestehen aus zwei parallelen, mit ihren Ebenen verticalen Metallblechen in der Form von je zweien gegenüberliegenden Sektoren von etwa 60° , welche in der Mitte durch einen Ring verbunden sind (Sir W. Thomson s. Ledebor, Lum. électr. 22, 145, 1886; Beibl. 11, 100).

in den beiden Quadranten vertheilten Elektricitäten auf sie selbst gegenseitig auf (vergl. §. 143). Sind α und β Constante, so ist demnach das der wirkenden Kraft proportionale, auf die Nadel ausgeübte Drehungsmoment:

$$F = \alpha(V_1 - V_2) \{V - \beta(V_1 + V_2)\}.$$

Formt man die Nadel nach der von Maxwell¹⁾ angegebenen Form, Fig. 62, mit den sectorenförmigen Ausschnitten α , so dass die äusseren und inneren Begrenzungen der Quadranten und der Metalltheile der Nadel einander concentrisch sind und die radialen Ränder der Ausschnitte der Nadel ebenso wie ihre vollen Radien an den Seiten von den Rändern der Quadranten weit entfernt sind, so ist in obiger Gleichung $\beta = 1/2$.

209 Wie wir schon angedeutet haben, sind bei dem Quadrantenelektrometer noch die Ladungen der verschiedenen Theile desselben durch ihre Verbindung mit der Erde als einem elektrolytischen Leiter zu beachten. Ist die metallische Hülle des Elektrometers von dem gleichen Stoff wie die Quadranten und die Nadel, und sind alle zur Erde abgeleitet, so besitzen letztere beide für sich keine Ladung; bestehen aber die Quadranten und die Nadel aus verschiedenem Stoff, oder besitzen sie heterogene Oberflächenschichten, so addiren sich zu den ihnen ertheilten Ladungen ihre Potentialdifferenzen gegen die Erde. Die Potentiale V , V_1 , V_2 bestehen dann aus diesen Summen.

Sind p , $m(1 + \varepsilon)$ und $m(1 - \varepsilon)$ die Potentialdifferenzen zwischen der Nadel, von dem ersten und zweiten Quadrantenpaare einerseits und der abgeleiteten Hülle andererseits, v , v_1 und v_2 die denselben von aussen zugeführten Potentiale, so wird die dem Drehungsmoment D proportionale Ablenkung in Scalentheilen nach Hallwachs²⁾:

$$\varphi = \text{const. } D = \alpha(v_1 - v_2 + 2m\varepsilon)(v - 1/2[v_1 + v_2] + p - m) \quad . \quad 1)$$

Setzt man die Differenz der Potentiale der Quadrantenpaare

$$2m\varepsilon = q_{12}, \quad p - m = N|Q,$$

so wird

$$\varphi = \alpha(v_1 - v_2 + q_{12})(v - 1/2[v_1 + v_2] + N|Q) \quad . \quad 2)$$

Ladet man die Nadel z. B. durch abwechselnde Verbindung mit dem einen und anderen Pol. einer andererseits abgeleiteten Säule nach einander mit dem positiven und negativen Potential $\pm v$, sind die Quadranten, welche symmetrisch zur Nadel liegen, abgeleitet, also $v_1 = v_2 = 0$, so wird

$$\varphi_1 = \alpha q_{12}(v + N|Q) \quad \varphi_2 = \alpha q_{12}(-v + N|Q),$$

also:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 2\alpha q_{12}v,$$

woraus sich auch die Potentialdifferenz q_{12} der Quadranten berechnen lässt, wenn α bekannt ist.

¹⁾ Maxwell, Elektr. and Magn. 1, 273, 1873. — ²⁾ Hallwachs, Wied. Ann. 29, 1, 1886.

Zur Bestimmung von α verbindet man ein Quadrantenpaar mit dem einen Pol eines anderseits abgeleiteten constanten Elementes z. B. von Clark von der elektromotorischen Kraft E und giebt der Nadel das Potential $\pm v$. Sind die Ablenkungen f_1 und f_2 , so ist

$$\alpha = 2(f_1 - f_2) / v E.$$

Das Quadrantelektrometer kann in verschiedener Weise verwendet werden.

1. In Doppelschaltung, indem man die Elektrizitätsquelle, deren Potential zu messen ist, mit der Nadel und dem einen Quadrantenpaar verbindet, das andere zur Erde ableitet.

Dann ist $v = v_1$, $v_2 = 0$. Geschehen die Ladungen z. B. durch Verbindung mit dem positiven oder negativen Pol einer anderseits abgeleiteten Säule und sind nach richtiger Orientirung der Nadel die Ablenkungen φ_{1+} und φ_{1-} , so ist

$$\varphi_{1+} \text{ bez. } \varphi_{1-} = \alpha (v \pm q_{12}) (1/2 v \pm N|Q) \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

und bei Vertauschung der Quadranten:

$$\varphi_{2+} \text{ bez. } \varphi_{2-} = -\alpha (v \pm q_{12}) (1/2 v \pm N|Q) \quad . \quad . \quad 4)$$

woraus

$$\varphi_{1+} + \varphi_{1-} - \varphi_{2+} - \varphi_{2-} = 2\alpha v^2 \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

und

$$(\varphi_{1+} - \varphi_{1-}) - (\varphi_{2+} - \varphi_{2-}) = 4\alpha v (N|Q) \quad . \quad . \quad 6)$$

Kennt man den Potentialwerth v , so lassen sich aus den vier Ablenkungen bei Anwendung von Nadeln von verschiedenen Metallen die Potentialdifferenzen $N|Q$ zwischen letzteren und dem Metall der Quadranten bestimmen, wenn für jede einzelne Nadel die Elektrometerconstante α festgestellt ist. Der Werth α ergibt sich unmittelbar aus Gleichung 5 und aus Gleichung 6:

$$N|Q = \frac{v}{2} \frac{\varphi_{1+} - \varphi_{1-} - \varphi_{2+} + \varphi_{2-}}{\varphi_{1+} + \varphi_{1-} - \varphi_{2+} - \varphi_{2-}}.$$

Ist nun ein beliebiges Potential v zu messen, so ergibt es sich direct aus Gleichung 4. Wendet man eine mit Messing überzogene Aluminiumnadel und Messingquadranten an, so kann man $N|Q$ durch Befeuchten und Erwärmen der ersteren auf einen Null nahen Werth herabbringen. Dann wird nach Gleichung 3 und 4 bei gleichzeitiger Vertauschung des Poles der Säule und der Quadranten

$$\varphi_{1+} - \varphi_{2-} = \alpha (v + 1/2 q_{12})^2 \text{ und } \varphi_{1-} + \varphi_{2+} = \alpha (v - 1/2 q_{12})^2,$$

woraus v zu bestimmen ist. Ist q_{12} wie gewöhnlich sehr klein, so wird

$$\varphi_{1+} - \varphi_{2-} = \varphi_{1-} + \varphi_{2+} = \alpha v^2.$$

- 211 2. Nadelschaltung oder „symmetrische“ Schaltung¹⁾. Die beiden Quadrantenpaare enthalten gleiche und entgegengesetzte Potentiale $\pm \frac{1}{2} v_1$, z. B. durch Verbindung mit den Polen einer Säule, die Nadel ist zur Erde abgeleitet. Dann ist die Ablenkung

$$\varphi_0 = \alpha (v + q_{12}) N | Q.$$

Wird die Nadel durch Drehen des Torsionskopfes in die Symmetrielage zurückgeführt und ihr ein Potential D ertheilt, wobei sie die Ablenkung φ_+ erhält, so ist

$$\varphi - \varphi_0 = \alpha D (v + q_{12}).$$

Sind die Quadranten nicht auf entgegengesetzt gleichen Potentialen, deren Differenz constant bleibt, so ändert sich nur φ_0 , sonst bleibt das Verhältniss bestehen.

Erhalten die Quadrantenpaare nahe gleiche und entgegengesetzte Potentiale $\pm D$, so wird die Differenz der Ablenkungen in Scalentheilen

$$\varphi - \varphi_0 = \alpha D (v + N | Q).$$

Die Ablenkungen sind also D proportional. Wird nun das eine Quadrantenpaar auf $\pm D$ geladen und das andere abgeleitet, so ergibt die Differenz der Ablenkungen in beiden Fällen:

$$\varphi_+ - \varphi_- = 2 \alpha D (v + N | Q - \frac{1}{2} q_{12}).$$

Dann sind zwar die Ablenkungen der Nadel beim Commutiren nicht gleich, aber ihre Differenz in Theilen des ganzen Ausschlages $\Delta = D, 2v$ dem Potential D proportional. Wäre $v = + 100$ Volts, $D = 2$ Volts, so wäre Δ schon 1 %²⁾.

- 212 3. Quadrantschaltung. Erhält die Nadel ein höheres Potential v und sind die Quadranten zur Erde abgeleitet, so erfolgt, da q_{12} nur klein ist, nur eine kleine Ablenkung $\varphi_0 = \alpha q_{12} (v + N | Q)$.

- 213 Wir haben schon §. 42 Anmerk. die Mängel der bifilaren Aufhängung erwähnt, wenn das Gewicht der Nadel, bezw. das rücktreibende Moment der Schwerkraft klein ist gegen das Torsionsmoment der einzelnen Aufhängefäden. Dies trifft auch bei dem Quadrantelektrometer zu, wo die Nadel sehr leicht ist. Der Einfluss der nicht unbeträchtlichen elastischen Nachwirkung der Coconfäden, ihre unvollkommene Elasticität und Veränderlichkeit ist oft sehr störend. Alle Fehler der unifilaren Aufhängung kommen hier bei beiden Fäden zur Geltung. Zudem ändert sich bei den Ablenkungen der Nadel ein wenig die Empfindlichkeit.

¹⁾ Vergl. auch Gouy, Journ. de Phys. [2] 7, 97, 1888.

²⁾ Ist die Nadel nicht so weit ausgedehnt, dass in der Formel des §. 208 nicht mehr $\beta = \frac{1}{2}$ ist, so treten complicirtere Verhältnisse ein. Vergl. Hallwachs, l. c. Gouy, l. c.

Ueberdies kommt bei der bifilaren Aufhängung noch ein anderer Umstand in Betracht ¹⁾.

Wenn G das Gewicht der Nadel, c die Länge der Aufhängefäden, dividirt durch das Product ihrer Abstände oben und unten, bezeichnet, φ der Winkel ist, um welchen die Nadel aus ihrer Gleichgewichtslage gedreht ist, so ist das rücktreibende Moment der Schwere gleich $G/c \cdot \sin \varphi$. Zu der Schwerkraft kommt aber auch die durch die elektrostatische Wirkung der Quadranten auf die Nadel in verticaler Richtung erzeugte Componente. Ist die Gesamtenergie des Systems W , die verticale Richtung die der z , so ist diese Componente gleich dW/dz . Danach wird bei der Ablenkung φ

$$\frac{1}{c} \left(G + \frac{\partial W}{\partial z} \right) \sin \varphi = \frac{\partial W}{\partial \varphi} = \text{const. } F.$$

Es lässt sich berechnen, dass mit einigen, das Endresultat nicht verändernden Abkürzungen

$$\frac{\partial W}{\partial z} = \frac{1}{2} \frac{\partial q}{\partial z} \left(V - \frac{V_1 + V_2}{z} \right)^2$$

ist, wo q die Capacität der Nadel V , V_1 , V_2 die Potentiale der Nadel und der beiden Quadrantenpaare sind. Wird dies in die vorige Gleichung eingeführt, und zugleich $\gamma = -cC/G$, wo $C = dq/d\varphi$, $\kappa = (\partial q/\partial z)/2G$ gesetzt, so wird:

$$\sin \varphi = \frac{\gamma (V_1 - V_2) [V - 1/2 (V_1 + V_2)]}{1 + \kappa (V - 1/2 [V_1 + V_2])^2}.$$

Soll der Winkel φ unabhängig von den Schwankungen des Potentials V der Nadel, also $\partial \varphi / \partial V = 0$ sein, so muss

$$1 - \kappa (V - 1/2 [V_1 + V_2])^2 = 0$$

oder $\partial W / \partial z = G$ sein. Der Zug der elektrischen Kräfte vertical nach unten muss gleich dem Gewicht der Nadel sein. Deshalb ist dieselbe tiefer als in der horizontalen Mittelebene zwischen der oberen und unteren Quadrantenebene zu hängen. Da die Empfindlichkeit für die Mittelebene am grössten ist, senkt man die Nadel nur wenig unter dieselbe. Man hat dann noch, da für $\partial \varphi / \partial V = 0$ der Ausschlag φ zu einem Maximum wird, für eine bestimmte Potentialdifferenz der Quadrantenpaare das Potential der Nadel (welches eventuell bis zu 700 bis 1000 Volts gesteigert werden kann), bei welchem bei der gegebenen Aufhängung der Nadel der Ausschlag φ ein Maximum wird, und erreicht dadurch sowohl die Unabhängigkeit von den Schwankungen des Nadelpotentials, als auch die grösste Empfindlichkeit, welche nach Hartwich bei Messung

¹⁾ Vergl. die Berechnung von Hartwich, Wied. Ann. 35, 772, 1889. Schon Hopkinson, Phil. Mag. [5] 19, 291, 1885; Beibl. 9, 585, hat darauf aufmerksam gemacht, dass in der Formel von Maxwell, wenn die Nadel zu tief hängt und dadurch die Spannung der Aufhängefäden gesteigert wird, die Constante α mit $1/(1 + \kappa V_0^2)$ zu multipliciren ist, wo V_0 das Potential der Nadel, κ eine Constante ist.

hoher Potentiale unter besonderen Vorsichtsmaassregeln bis auf $\frac{1}{60}$ Proc. gesteigert werden können. Bei Anwendung der unifilaren Aufhängung fallen diese Complicationen fort.

214 Während die vorher beschriebenen Apparate gestatten, die relativen Werthe der Potentialdifferenzen zu bestimmen, dienen die folgenden Apparate dazu, sie in absolutem Maasse zu messen. Dergleichen Messungen lassen sich schon durch die Drehwage vornehmen, wenn man an dem Wagebalken eine Kugel von bekannten Dimensionen der Standkugel gegenüberstellt. Werden beide Kugeln mit einer Elektrizitätsquelle verbunden, die in ihnen das Potential V erzeugt, und von einander getrennt, so ist das Verhältniss der in ihnen angehäuften Elektrizitätsmengen e und e_1 aus den Berechnungen von Plana (§. 107) zu entnehmen. Stellen sich die Kugeln in einem Abstände r ihrer Mittelpunkte ein, und kann man annehmen, dass die Elektrizitätsmengen e und e_1 auf einander wirkten, wie wenn sie in ihren Mittelpunkten concentrirt wären, so ergibt sich das Product der Elektrizitätsmengen e und e_1 nach Bestimmung des Torsionsmomentes des Drahtes aus den Berechnungen des §. 52, wo die Constante gleich Eins gesetzt wird. Da nun ee_1 und $e:e_1$ bekannt sind, lassen sich e und e_1 einzeln berechnen. Indess ist diese Methode mangelhaft, da die obige Annahme nicht richtig ist und auch die Vertheilung der Elektrizität auf den Kugeln in Betracht zu ziehen ist, was Schwierigkeiten verursacht.

215 W. Thomson¹⁾ hat deshalb nach früheren Versuchen von Snow Harris²⁾ die Anziehung ebener paralleler Platten zur Construction eines absoluten Elektrometers, Fig. 70, verwendet. Dasselbe besteht aus einer horizontalen kreisförmigen Metallplatte, der „Standplatte“, die von einem isolirenden Ebonit- oder Glasstab getragen wird, welcher durch eine Mikrometerschraube auf und nieder bewegt werden kann. Ueber derselben schwebt ihr parallel und conaxial eine kleinere kreisförmige Metallplatte, welche an einem in Lagern drehbaren Metallhebel mit Gegengewicht aufgehängt und von einem sie eng umschliessenden festen Metallring, dem Schutzring, umgeben ist, dessen äusserer Durchmesser dem der unteren Platte gleich ist. Der Hebel ist an seinem Ende ebenso eingerichtet, wie §. 202 beschrieben ist; seine Stellung wird durch eine Lupe abgelesen. Im Ruhezustande steht die Platte über dem Schutzring, das Haar an dem Hebel über der auf der Emailplatte bezeichneten Stelle. Die Platte und der Schutzring müssen aus gleichem Metall bestehen, damit sie sich durch ihren Contact nicht laden³⁾.

¹⁾ W. Thomson, Rep. Brit. Assoc. 1867, p. 497. Reprint of Papers, p. 281. — ²⁾ S. Harris, Phil. Trans. 1834. — ³⁾ Fitzgerald, Nature 21, 483, 1880. Man könnte auch die obere Platte nach Art der Jolly'schen Federwagen an einer Spiralfeder aufhängen. Vergl. A. M. Mayer, Sill. J. [3] 39, 513, 1890. Beibl. 19, 800.

Zunächst wird die bewegliche Platte mit Gewichten G belastet, dass sie gerade im Schutzring liegt, das Ende des Hebels gerade einspielt.

Fig. 70.

Dann werden die Gewichte entfernt, die Standplatte wird mit einer Elektrizitätsquelle, die bewegliche Platte nebst Schutzring mit einer anderen (entgegengesetzt geladenen) Elektrizitätsquelle verbunden und die Standplatte so lange verstellt, bis die bewegliche Platte wieder im Schutzring, der Hebel daran auf seinem Zeichen steht.

Ihre Entfernung von einander sei e , die Oberfläche der beweglichen kreisförmigen Platte sei S , ihr Potential, welches dem des Schutzringes gleich ist, gleich V_1 , das der darunter befindlichen Standplatte gleich V_2 , dann ist die Kraft K , welche die Einstellung der beweglichen Platte bedingt, in absolutem Maasse

$$K = \frac{S}{8\pi} \frac{(V_2 - V_1)^2}{e^2},$$

also in Gramm

$$G = \frac{S}{8\pi g} \frac{(V_2 - V_1)^2}{e^2} \quad \text{und} \quad V_2 - V_1 = e \sqrt{\frac{8\pi g G}{S}}.$$

Da der Abstand der Platten schwer zu bestimmen ist, wird die bewegliche Platte nebst Schutzring durch Verbindung mit einer constant geladenen Leydener Flasche auf einem constanten Potential V_1 erhalten, die Standplatte mit der Elektrizitätsquelle verbunden, die ihr das Potential V_2 ertheilen möge, und die bewegliche Platte durch Belastung mit dem Gewichte G auf ihre Einstellung gebracht. Dann wird die Standplatte abgeleitet und durch Verstellen der sie tragenden Mikrometerschraube um die Länge $e - e_1$ auf einen solchen Abstand e_1 von

der beweglichen Platte gebracht, dass letztere wieder in ihre frühere Stellung zurückgeführt ist. Dann ist

$$V_2 - V_1 = e \sqrt{\frac{8\pi g G}{S}} \quad 0 - V_1 = e_1 \sqrt{\frac{8\pi g G}{S}},$$

also

$$V_2 = (e - e_1) \sqrt{\frac{8\pi g G}{S}}.$$

Ist R der Radius der Collectorplatte, B der Abstand derselben vom Schutzring, so ist die Capacität, wenn A der Abstand von der Condensatorplatte ist, bei gleichförmiger Dichte der Belegung

$$C = \frac{R^2}{4A} + \frac{1}{\pi} \frac{RB}{A + \alpha} \left(1 + \frac{B}{2R}\right),$$

wo α nicht grösser als $B \log 2/\pi$ etwa gleich $0,2 B$ ist, vorausgesetzt, dass B gegenüber A und R klein ist. A/R kann dabei jeden Werth haben, aber die Radien der festen Platte und des Schutzringes müssen R um das Mehrfache von A übertreffen¹⁾.

- 216** Die genauere Construction eines solchen absoluten Elektrometers ist die folgende²⁾: Ein Cylinder von schlecht leitendem weissen Glase, Fig. 69, ist aussen und innen bis nahe an den kreisförmigen Schutzring A mit Stanniol belegt und dient somit als Leydener Flasche. Der Ring A ist durch Stützen z mit der inneren Belegung des Cylinders verbunden. In demselben hängt mittelst dreier \sqsubset förmiger leichter Stahlfedern s an einem isolirenden Stabe x eine etwa 46 mm im Durchmesser haltende Platte c von Aluminiumblech, die unten völlig eben, oben durch einen aufgeworfenen Rand und Rippen verstärkt ist. Ihr Abstand vom Schutzringe beträgt etwa 0,75 mm. Der isolirende Stab x ist in einer Messingröhre befestigt, die zwischen einem V förmig ausgeschnittenen Schlitten und einer Feder durch eine Mikrometerschraube m auf und nieder bewegt werden kann. Seine Stellung wird durch eine Theilung mit Nonius f und einen Theilkreis b abgelesen. Die Schraubenvorrichtung ist an dem Messingblechdeckel C des Glaszylinders befestigt. Ein an demselben hängender Füllapparat E , sowie ein Prüfelektrometer F (§. 202) gestatten, die innere Belegung des Glaszylinders nach einmaliger Ladung auf gleichem Potential zu erhalten. Auf dem Schutzringe ruht eine aus zwei Hälften bestehende Messingdose y , die die bewegliche Platte bedecken können, um äussere elektrische Influenzen fern zu halten. In der Mitte der beweglichen Platte ist ein Haar zwischen zwei kleinen Ständern ausgespannt. Eine vor einer Oeffnung der Dose auf dem Schutzringe befindliche achromatische Linse h entwirft davon ein reales

¹⁾ Kirchhoff, Ber. der Berl. Akad. 1887, S. 144. Maxwell, Electr. and Magn. 2. edit. 1. 284. — ²⁾ W. Thomson, Reprint of Papers, p. 287. d.d. 1870.


Fig. 71.

Bild, welches durch eine aussen angebrachte Lupe l beobachtet wird und beim Einstehen der Platte zwischen zwei Schraubchen k fällt. Der Glaszylinder ist auf einer gusseisernen Platte befestigt, durch die eine Mikrometerschraube hindurchgeht, welche auf einem auf einen Glasstab aufgesetzten Messingstabe die Standplatte B trägt. Sie geht an den Stützen des Schutzringes hindurch, ohne sie zu berühren, und ist durch eine

Fig. 72.

isolierte Drahtspirale und einen durch die Bodenplatte hindurchgehenden Draht n mit der Elektrizitätsquelle zu verbinden. Die Stellung der Standplatte kann durch eine Theilung r und einen Theilkreis t abgelesen werden. Die Stanniolbelegungen des äusseren Glaszylinders haben dazu Ausschnitte. Eine Rinne voll mit Schwefelsäure getränkten Bimssteins erhält das Innere des Apparates trocken. Vor dem Gebrauch wird bestimmt, wie viel Gewichte bei verschiedener Stellung der Hebevorrichtung m auf die bewegliche Platte gelegt werden müssen, um sie jedesmal zur Einstellung zu bringen. Dann werden die Gewichte entfernt. Darauf wird die Flasche geladen und durch den Füllapparat auf dem durch das Prüfelektrometer zu messenden Potentialniveau erhalten, die Platte B mit der Elektrizitätsquelle verbunden und gehoben, bis die bewegliche Platte einsteht, und die Einstellung e von B bestimmt. Endlich wird B abgeleitet und wieder die Einstellung e_1 von B beobachtet, bei der die bewegliche Platte ihre Normalstellung annimmt.

Mit diesem Elektrometer kann man andere Elektrometer graduiren, 217 die z. B. nach dem Principe des Prüfelektrometers eingerichtet sind, so z. B. das „Standard Electrometer“ Thomson's, dessen Einrichtung aus der Fig. 73 ersichtlich ist. *A* ist der Schutzring mit der beweglichen Aluminiumplatte, *B* die durch eine Mikrometerschraube hoch- und niederschiebende Standplatte, welche durch einen isolirten Draht *D* mit der Elektrizitätsquelle verbunden ist, *C* eine innen und aussen mit Stanniol belegte Glocke von schlecht leitendem Glase, die über den Apparat gestülpt wird und deren eine Belegung einmal mit der Schutzplatte verbunden ist, und sodann durch einen nach aussen durch die Bodenplatte führenden Stab *S* geladen werden kann. Vor dem Ende des Hebels an der beweglichen Aluminiumplatte ist die Stanniolbelegung der Glocke durchbrochen und, um Einwirkungen der Elektrizitäten auf den Hebel zu beseitigen, im Inneren durch ein Drahtnetz ersetzt, durch welches man das Ende des Hebels beobachten kann¹⁾. Eine Rinne *R* mit Bimsstein und Schwefelsäure erhält auch diesen Apparat trocken.

Ein anderes, namentlich auch zur Messung hoher Potentiale (bis 218 weit über 200 elektrostatische Einheiten) bestimmtes Instrument ist von Bichat und Blondlot²⁾ construiert. In der unteren Hälfte eines isolirten, mit der zu messenden Elektrizitätsquelle verbundenen senkrechten Metallcylinders (Fig. 73 a. f. S.) von 9,74 cm innerem Durchmesser schwebt ein engerer ihm coaxialer Cylinder von 3,506 cm äusserem Durchmesser, welcher mittelst einer in seinem Inneren in der Mitte seiner Länge befestigten Schneide auf einer eben solchen, um 90° gegen letztere gedrehten Schneide ruht, welche an dem Ende des rechten Armes des  förmigen Balkens einer Wage befestigt ist. Der Cylinder ist unten mit einem Bügel

¹⁾ Aehnliche, nur in rein constructiver Beziehung von obigem verschiedene Elektrometer von W. Thomson, das portable and long range Electrometer, cfr. Reprint of Papers, p. 292 seq. — Jaumann (Wien. Ber. [2] 95, 651, 1887; Beibl. 11, 716) hängt die bewegliche Platte des Elektrometers in ihren Schutzring an drei langen Drähten auf. Er befestigt an ihr einen Magnetstab, dessen Directions-kraft etwa der der Triflarsuspension gleich ist. Derselbe wird durch Drehung der letzteren gegen den Meridian senkrecht gestellt. Durch Belastung mit Gewichten kann man die ihnen entsprechenden Drehungen bestimmen. Wird die feste Platte des Elektrometers elektrisirt und die Platte um den Winkel α gedreht, so ist die anziehende Kraft gleich $(A + A^2 B \operatorname{tg} \alpha) (\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha_0)$ zu setzen, wo *A* und *B* Constante sind, α_0 der ursprüngliche Winkel zwischen der Magnetaxe und der magnetischen Ostwestlinie. Die Schwierigkeiten der Polyflarsuspension, ungleiche Spannung der Drähte etc. wiederholen sich auch hier. — Andere bisher noch wenig benutzte absolute Elektrometer, das absolute Elektrometer von Lippmann, Compt. rend. 102, 666, 1886; Beibl. 10, 412, in welchem eine isolirte Metallkugel durch einen verticalen Diametralschnitt in zwei, eventuell von einer abgeleiteten sphärischen Kupferhülle umgebene Halbkugeln getheilt und die Anziehung der einen an drei verticalen Fäden aufgehängt durch die andere bei Ladung beider bestimmt wird; auch das Elektrometer von Wright, Centralbl. f. Elektrotechn. 10, 154, 1888; Beibl. 12, 367, u. A.

²⁾ Bichat und Blondlot, Compt. rend. 102, 753; 103, 245, 1886; Beibl. 10, 412, 770.

versehen, an welchem eine Wagschale hängt, und der unterhalb einen Papiercylinder als Dämpfer trägt, welcher in einer nur wenig weiteren Metallhülle schwebt. Der Cylinder ist durch Schraubgewichte auf der anderen Hälfte des Wagebalkens äquilibrirt. Bei der Elektrisirung wird das Gleichgewicht durch auf die Wagschale aufgelegte Gewichte G hergestellt. Dann ist das Potential gegeben durch die Formel $V^2 = gG \log R/r$, wo g die Beschleunigung der Schwerkraft, r und R die Radien des beweglichen und des ihn umgebenden festen Cylinders sind. Die Radien r und R

Fig. 73.

sind so gewählt, dass der Reductionsfactor des Instruments zur Reduction der Angaben auf absolutes elektrostatisches Maass der Elektricitätsmengen gleich 4000 ist, wenn die Beschleunigung g 80,94 ist.

Geringe Abweichungen an der Coaxialität der Cylinder haben nur wenig Einfluss.

Messungen der Potentiale, welche für Funkenentladungen von 1 bis 22 mm Länge zwischen 1 cm grossen Kugeln erforderlich waren, stimmten mit den von Baille bis zu 1 cm Schlagweite durchgeführten, wobei die Potentiale (bis etwa 100 elektrostatische Einheiten) an einem Thomson'schen Elektrometer gemessen wurden, sehr gut überein.

II.

ELEKTRICITÄT SERREGUNG

DURCH

BERÜHRUNG HETEROGENER KÖRPER.

A. L E I T E R.

GRUNDGESETZE DES GALVANISCHEN
STROMES.

Erstes Capitel.

Elektricitätserregung durch Berührung heterogener Leiter.

In dem ersten Theile haben wir die Erregung der Elektricitäten bei der Reibung heterogener Körper an einander betrachtet, ohne auf die eigentliche Ursache derselben näher einzugehen, und zunächst die Haupteigenschaften der elektrisch geladenen Körper behandelt. Es ist indess zu entscheiden, ob die Reibung als solche zur Elektricitätserregung erforderlich sei. Unsere bisherigen Forschungen ergeben, dass dazu schon eine Berührung der heterogenen Körper ohne Reibung genügt. Die Untersuchungen über derartige Erscheinungen, sowie über die daraus resultirenden elektrischen Bewegungen umfasst das mit dem Namen *Galvanismus* bezeichnete Gebiet, welches früher von dem Gebiet der Reibungselektricität geschieden wurde; eine Trennung, welche sich nicht mehr aufrecht erhalten lässt.

Wir betrachten zuerst die Elektricitätserregung durch Berührung von Leitern.

Die Leiter der Elektricität lassen sich in zwei grosse Gruppen theilen, 219 die einen, welche die Elektricität ohne chemische Veränderung unzersetzt leiten, die metallischen Leiter oder Leiter erster Classe, zu denen die Metalle, einige Superoxyde und Schwefelmetalle gehören, die anderen, welche beim Durchgang des Stromes in zwei heterogene chemische Bestandtheile zerfallen, die Leiter zweiter Classe oder elektrolytischen Leiter oder Elektrolyte oder binären Verbindungen. Zu letzteren gehören im weitesten Sinne des Wortes die in der Chemie als Salze bezeichneten Körper, zu welchen auch die Säuren, Basen im geschmolzenen Zustande, einzelne auch im festen Zustande, sowie gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln, Wasser u. s. f., gehören.

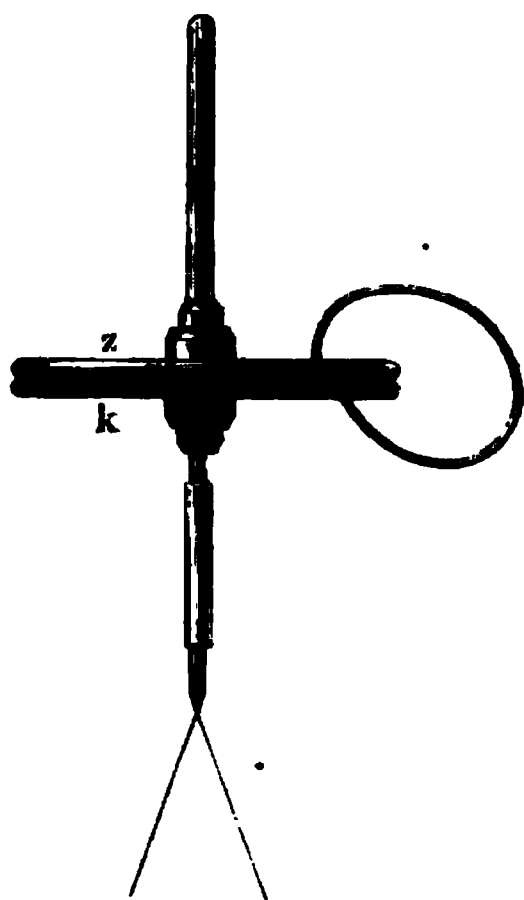
Bei der Berührung zweier dieser Körper unter einander laden sie sich im Allgemeinen mit entgegengesetzten Elektricitäten.

1. Elektricitätserregung durch Berührung metallisch leitender Körper.

Diese Erscheinungen sind zuerst von Volta ¹⁾, dem Begründer der eigentlich wissenschaftlichen Lehre vom Galvanismus, durch die sogenannten Volta'schen Fundamentalversuche nachgewiesen worden.

- 220 1. Man schraubt auf ein sehr empfindliches Elektroskop, z. B. ein Fechner-Bohnenberger'sches oder ein Hankel'sches, eine auf ihrer oberen Fläche nicht lackirte Platte von Kupfer und setzt darauf eine an einem isolirten Glasstiel befestigte, auf ihrer Unterfläche nicht lackirte Zinkplatte. Das Elektroskop zeigt hierbei keine Ladung. Hebt man

Fig. 74.



aber die Zinkplatte von der Kupferplatte ohne Reibung ab, so erweist es sich positiv elektrisch.

2. Auch kann man auf das Elektroskop einen Condensator, Fig. 74, schrauben, der aus einer unteren lackirten Kupferplatte und einer oberen lackirten Zinkplatte und Glasstiel besteht. Man verbindet zwei von Lack freigelassene Punkte der beiden Platten mittelst eines an einem Glasstabe befestigten \cap förmigen Kupferdrahtes, trennt diesen zuerst von der Zinkplatte, dann von der Kupferplatte, entfernt ihn und hebt die obere Platte des Condensators an ihrem isolirten Glasstiel von der unteren ab. Während vor dem Abheben das Elektroskop keine Anzeichen freier Elektricität gab, divergiren jetzt seine Goldblättchen, und zwar mit positiver Elektricität, wenn die Zink-

platte, mit negativer, wenn die Kupferplatte des Condensators unmittelbar auf das Elektroskop geschraubt war. Hierbei ist es gleichgültig, ob der die Platten verbindende Draht lange oder kurze Zeit mit ihnen in Berührung war. Es ist auch gleich, ob er gerade abgehoben, oder unter Reibung entfernt wird. Die Elektricitätserregung ist also von letzterer unabhängig.

3. Bedient man sich zweier gleicher Condensatoren, die auf zwei Elektroskope geschraubt sind, von denen der eine aus zwei lackirten Kupferplatten, der andere aus einer unteren lackirten Kupfer- und einer

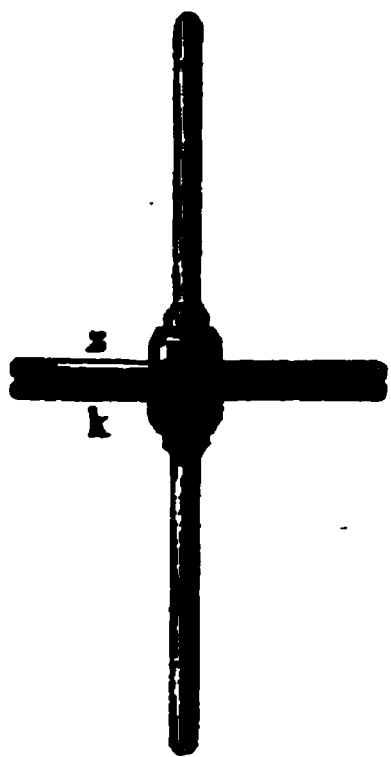
¹⁾ Volta, Gren. N. J. 4, 129, 1797. Ann. de Chim. 40, 225. (Vortrag im Institut am 21. Jan. 1801.) Bestätigung der Richtigkeit der Versuche durch die Commission der Pariser Akademie, Gilb. Ann. 10, 389, 1802. Jäger, Gilb. Ann. 13, 415, 1803. Pfaff, Gilb. Ann. 68, 273, 1821 u. A.; vorzüglich Fechner, Pogg. Ann. 41, 225, 1837 und Lehrbuch des Galvanismus 1829, S. 11 ff. Dellmann, Pogg. Ann. 58, 49, 1843. Péelet, Ann. de Chim. et Phys. [3] 2, 233, 1841.

oberen Zinkplatte besteht, und verbindet die unteren Platten beider Condensatoren durch einen Kupferdraht, ebenso wie die oberen Platten derselben durch einen Kupfer- oder Zinkdraht, so erweisen sich nach der Entfernung der Verbindungsdrähte und Abheben der oberen Platten die mit den unteren Platten verbundenen Elektroskope gleich stark mit negativer und positiver Elektrizität geladen. Die erregten Elektrizitätsmengen sind also gleich.

Eine andere Art, die Elektrizitätserregung an der Berührungsstelle zweier Metalle nachzuweisen, ist folgende:

4. Man schraubt wiederum auf das Goldblatt-Elektroskop einen aus einer lackirten Kupfer- und einer lackirten Zinkplatte bestehenden Condensator. Man drückt zwei gut auf einander geschliffene, nicht lackirte,

Fig. 75.



an Glasstielen befestigte Platten von Zink und Kupfer, Fig. 75, an einander, hebt sie ohne Reibung von einander ab und bringt die Zinkplatte an eine nicht lackirte Stelle der Zinkplatte des Condensators, die Kupferplatte an eine eben solche Stelle der Kupferplatte desselben. Man drückt wieder die Platten auf einander, bringt sie nochmals an den Condensator u. s. f. Das Elektroskop giebt noch keinen Ausschlag. Beim Abheben der oberen Platte des Condensators divergiren indess seine Goldblättchen. Die Untersuchung der Elektrizität des Elektroskopes beweist, wie bei den früheren Versuchen, dass das Zink positiv, das Kupfer negativ elektrisch geworden ist. — Man kann durch wiederholte Berührung der Platten und Uebertragung der Elektrizitäten an den

Condensator den Ausschlag der Goldblättchen des Elektroskopes steigern, so dass der Versuch selbst bei ziemlich unempfindlichen Elektroskopen gelingt ¹⁾.

Eine abgeänderte Form dieser Versuche ist die, dass man Metallfeile. z. B. von Kupfer, über eine schräg gehaltene Platte ²⁾ oder durch einen Trichter ³⁾ von einem anderen Metalle, z. B. Zink, auf eine mit einem Elektroskope verbundene Metallplatte gleiten lässt. Das Elektroskop erscheint dann mit der Elektrizität des Pulvers geladen. Ist es mit der Platte oder dem Trichter verbunden, so zeigt es die entgegen-

¹⁾ Alle hier einschlagenden Versuche, bei denen man die Metalle unsymmetrisch mit feuchten Leitern, welche mit der Erde verbunden sind, z. B. mit feuchten Fingern, ableitet, haben keine Beweiskraft, da dabei an der Contactstelle der Metalle und feuchten Leiter elektrische Scheidungen auftreten. Der Gegenbeweis von Fechner (Galvanismus, S. 17) ist nicht maassgebend.

²⁾ Singer, Elemente der Elektr., deutsch von Müller, S. 199, Breslau 1819. Becquerel, Traité de l'Élect. 1834, 2, 117. — ³⁾ W. Thomson, Proceed. Roy. Soc. 20. Juni 1867. Reprint of Papers, p. 324.

gesetzte Ladung. So laden sich Zinkfeile positiv an Platten von Platin, Gold, Silber, Kupfer, Gusseisen; negativ an Platten von Zink, Wismuth, Antimon; Braunsteinpulver ladet Platten von Gold, Platin, Kupfer, Zink, Braunstein negativ. Da hier auch eine Erregung zwischen den Platten und Pulvern von demselben Stoff eintritt, müssen ihre Oberflächen verschieden beschaffen sein. Werden die Metallfeile erhitzt (und vielleicht hierdurch oxydirt), so steigt die Wirkung, wenn sie sich beim Contact mit der Metallplatte negativ, sie sinkt, wenn sie sich positiv laden.

- 223 Durch die Berührung des Zinks mit dem Kupfer ist also in ersterem positive, in letzterem negative Elektricität erregt worden. Da vor dem Abheben der Metallplatten von einander bei den §. 220 beschriebenen Versuchen oder vor der Entfernung des sie verbindenden Drahts (§. 220, 3) die Goldblättchen des Elektroskops nicht divergirten, so muss die positive Elektricität des Zinks durch eine ebenso grosse Menge negativer Elektricität in Kupfer gebunden gewesen und bei der Trennung gleicher Mengen der entgegengesetzten Elektricitäten in ihnen verblieben sein (vgl. §. 220, 3).

Wir schreiben diese Erregung gleich grosser Mengen der entgegengesetzten Elektricitäten in den beiden sich berührenden Körpern der Wirkung einer besonderen Kraft, der elektrischen Scheidungskraft, zu. — Sie ladet die einander berührenden Körper in äusserst kurzer Zeit mit den entgegengesetzten Elektricitäten. Man braucht bei dem Volta'schen Versuche 2 die Zinkplatte und Kupferplatte nur einen Moment mit einander zu verbinden, um das Elektroskop ebenso stark zu laden, wie bei lang dauernder Berührung.

Wir haben nicht nöthig, hierbei anzunehmen, dass die elektrische Scheidungskraft neue Elektricitätsmengen erzeugt habe, welche sich von der Berührungsstelle aus in beide Körper verbreiten. Nimmt man an, dass die Körper im unelektrischen Zustande gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität enthalten, so kann sie bewirken, dass sich bei der Berührung von Zink und Kupfer ein Theil der positiven Elektricität des letzteren zum Zink, eine gleiche Quantität der negativen Elektricität des Zinks zum Kupfer begiebt. In dieser Art könnte man die elektrische Scheidungskraft vorläufig als eine ungleich starke Anziehungskraft der beiden heterogenen Körper gegen die beiden entgegengesetzten Elektricitäten auffassen. Das Zink übte demnach eine grössere Anziehung gegen die positive Elektricität aus als das Kupfer, und eine schwächere gegen die negative Elektricität.

- 224 Die Elektricitätsmengen, welche durch die elektrische Scheidungskraft in die einander berührenden Körper geführt werden, verbreiten sich auf ihren Oberflächen nach denselben Gesetzen, nach denen sich auch die Vertheilung der Elektricität auf zwei beliebigen, einander ge-

näherten und durch die Elektrisirmaschine entgegengesetzt geladenen Körpern gestaltet.

Der eine Theil der entgegengesetzten Elektricitäten häuft sich daher an der Berührungsstelle der Körper, wo die Elektricitäten in unmittelbare Nähe kommen können, in grosser Dichtigkeit an.

Der andere Theil verbreitet sich über die ganze übrige Oberfläche der berührten Körper, hauptsächlich indess an den einander gegenüberliegenden Stellen der Metallflächen, wo sich die Elektricitäten in Folge ihrer gegenseitigen Anziehung anhäufen, so also namentlich bei Verbindung zweier lackirter, auf einander liegender Kupfer- und Zinkplatten durch einen Draht.

Werden die heterogenen Metalle an ihren Contactstellen von einander getrennt, und sind sie mit einem Condensator auf die eine oder andere Weise verbunden, so häufen sich die in den Metallen erregten Elektricitäten in letzterem an. Steht hierbei die eine Platte des Condensators mit einem Goldblattelektroskop in Verbindung, und hebt man die andere Platte von derselben ab, so verbreitet sich die Elektricität der ersteren frei über die ganze Oberfläche des Elektroskopes und macht so die Goldblättchen divergiren.

Eine Annahme von Volta und Pfaff, dass die Elektricitäten nicht 225 hauptsächlich an der Berührungsstelle der heterogenen Metalle condensirt, sondern durch die elektrische Scheidungskraft von der Contactstelle fortgetrieben würden ¹⁾ und sich an den anderen Stellen der parallelen Metallplatten bänden ²⁾, wird dadurch widerlegt, dass, je besser die Metallplatten auf einander geschliffen sind, eine um so stärkere elektrische Ladung beim Trennen derselben am Elektroskop wahrgenommen wird ³⁾. Auch widerspräche diese Annahme den sonst bekannten Gesetzen der Vertheilung der Elektricität auf der Oberfläche der Leiter.

Stellt ⁴⁾ man den oben beschriebenen Versuch 3 so an, dass man auf die Zinkplatte des Elektroskopes zuerst eine aufgeschliffene Kupferplatte und darauf eine an einem Glasstiel befestigte zweite Kupferplatte setzt, so ist beim Abheben dieser letzteren die Ladung des Elektroskopes äusserst schwach. In diesem Falle gelangt nur die frei über die Oberfläche der heterogenen Metalle verbreitete Elektricität in das Elektroskop, die Elektricitäten an ihrer Berührungsfläche bleiben aber daselbst angehäuft.

Bringt man die heterogenen Platten nur an einem Punkte an einander, ohne dass sie parallel über einander liegen, so erhält man bei ihrer Trennung kaum eine Ladung des Elektroskopes, da die an den kleinen Berührungsstellen angehäuften Elektricitätsmengen zu gering sind, um

¹⁾ Volta, Gilb. Ann. 9, 380, 1801; 10, 425, 1802; 12, 498, 1803. — ²⁾ Pfaff, Revision, S. 33. — ³⁾ Fechner, l. c., §. 200. Péclet, l. c., §. 200, findet freilich das Gegentheil. — ⁴⁾ Fechner, Lehrbuch, S. 23.

wahrgenommen zu werden, ebenso wie auch die frei über die Oberfläche der Platten sich verbreitenden Elektricitäten. Letztere können sich bei der Anordnung der Platten in paralleler Lage und ihrer Verbindung mit einem Draht (Versuch 2) in grösserer Menge auf ihren gegenüberliegenden Flächen anhäufen. Daher erhält man auch keine Ladung des Elektroskopes, wenn man die auf die Zinkplatte gelegte Kupferplatte in horizontaler Richtung von ihr abschiebt. Es ist dies ein Beweis, dass die Reibung nicht die Ursache der Erregung der Elektricität ist.

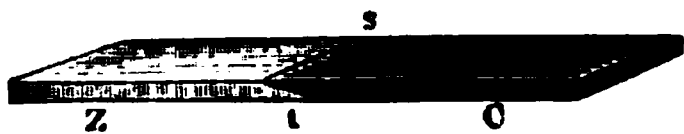
Aus demselben Grunde würde, wenn etwa an der Berührungsstelle der Goldblättchen des Elektroskopes mit dem sie tragenden Metallstabe oder an der Stelle, wo auf letzteren die eine Condensatorplatte geschraubt ist, eine elektrische Scheidungskraft zwischen den daselbst sich berührenden Körpern auftritt, sie doch nur einen verschwindenden Einfluss haben, da hier keine Condensation der frei über die Oberfläche der verbundenen Leiter ausgebreiteten entgegengesetzten Elektricitäten möglich wäre.

Bei den §. 220 u. flgde. erwähnten Versuchen können wir deshalb auch auf den Kupfer- oder Messingstab des Elektroskopes die Zinkplatte aufschrauben und auf sie die am Glasstiel befestigte Kupferplatte setzen. Beim Abheben erweist sich auch hier noch die Zinkplatte positiv, die Kupferplatte negativ.

226 Bei den §. 220 u. flgde. beschriebenen Versuchsmethoden wird die ganze auf den einander berührenden Metallen angehäuften, freie und an der Contactstelle gebundene Elektricität beobachtet, da man die Metalle an ihrer Berührungsstelle trennt. Man erhält dabei um so grössere Elektricitätsmengen, je grösser die einander berührenden Flächen sind. Will man nur die frei über die Oberfläche der heterogenen Körper sich ausbreitenden Elektricitäten bestimmen, so muss man sich bei Anwendung eines gewöhnlichen Elektroskopes einer condensirenden Vorrichtung bedienen, durch welche ein grösserer Theil derselben darin angesammelt wird.

Man befestigt eine Zink- und eine Kupferplatte Z und C, Fig. 76, oder zwei solche Stäbe durch Schrauben oder Löthung an dem einen

Fig. 76.



Ende *ts* an einander. — Man berührt mit dem Kupferende dieses Doppelstabes die Kupferplatte eines auf ein Goldblattelektroskop geschraubten Kupfer-Zinkcondensators, während man

das umgebogene Zinkende desselben mit der Zinkplatte des Condensators berührt, oder auch dasselbe in der Hand hält und zugleich mit der anderen Hand die Zinkplatte des Condensators ableitet. Entfernt man die Doppelplatte und die ableitende Hand, so ergiebt der Ausschlag des Elektroskopes nach Abheben der Condensatorplatten von einander wiederum eine negative Ladung des Kupfers. — Kehrt man den Versuch um, so dass man das Zinkende des Doppelstabes an die Zinkplatte

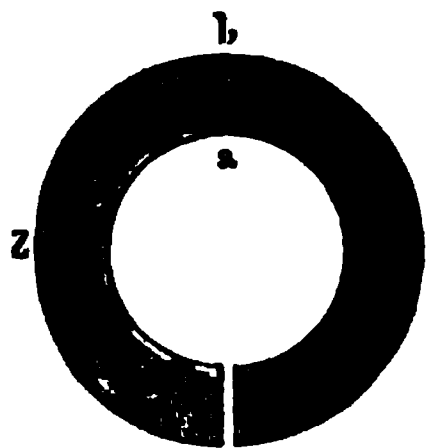
des Condensators bringt, und sein Kupferende, sowie die Kupferplatte ableitet, so ergiebt das Elektroskop die positive Ladung des Zinks. In beiden Fällen ist die Berührung mit den Händen ohne Einfluss, da sie beiderseits mit gleichen Metallen in Berührung sind und so die Wirkung auf die beiden entgegengesetzt geladenen Condensatorplatten die gleiche ist.

Berührt man die Zinkplatte des Condensators mit dem Kupferende, die Kupferplatte mit dem Zinkende des Doppelstabes, so heben sich die Wirkungen beiderseits auf; der Condensator ladet sich nicht. — Bringt man den Doppelstab isolirt an die eine Platte des Condensators, während die andere abgeleitet wird, so erhält derselbe gleichfalls keine Ladung, da dann die Menge der freien Elektrizität, welche sich über die Oberfläche der isolirten Hälfte des Doppelstabes verbreiten kann, zu klein ist.

Will man sich hierbei eines aus zwei Kupfer- oder Messingplatten bestehenden Condensators bedienen, so kann man die obere kupferne Condensatorplatte durch einen Kupferdraht mit der inneren Belegung von Zink- oder unechtem Silber- (Zink-) Papier einer Leydener Flasche verbinden und ihre äussere Belegung, sowie die untere kupferne Condensatorplatte zum Erdboden ableiten. Man kann die etwaige elektromotorische Erregung bei dieser Ableitung dadurch compensiren, dass man die äussere Belegung der Leydener Flasche aus unechtem Gold- (Kupfer-) Papier herstellt. Die obere Condensatorplatte ladet sich mit negativer, die Flasche mit positiver Elektrizität, welche durch die auf der äusseren Belegung vertheilte negative Elektrizität angezogen wird, während die daselbst frei werdende positive Elektrizität in den Erdboden entweicht ¹⁾.

Directer lassen sich diese Versuche anstellen, wenn man zwei fast 227 volle Halbkreise von Zink und Kupferblech, Fig. 77, an ihren einen

Fig. 77.



Enden *ab* mit einander verlöthet, so dass zwischen ihren anderen Enden nur ein schmaler Spalt bleibt. Hängt man über dem so gebildeten, auf Schellackfüssen horizontal gestellten Ring eine über seinem Spalt schwebende elektrisirte Aluminiumhalbnadel in ganz analoger Weise auf, wie die Aluminiumnadel des Quadrantelektrometers, so zeigt ihre Ablenkung nach der einen oder anderen Seite wiederum an, dass das Zink positiv, das Kupfer negativ geladen ist. Die frei

über die Oberfläche beider Halbkreise verbreiteten Elektrizitäten sammeln sich hier namentlich an den gegenüberliegenden Seiten des Spaltes ²⁾ an.

Aehnliche Versuche, wie mit Zink, Kupfer, kann man mit anderen Metallen, wie Platin oder Gold oder Silber und Zink, anstellen (s. w. u.).

¹⁾ Volta, Ann. de Chim. 40, 225. Gilb. Ann. 10, 431, 1802. — ²⁾ W. Thomson, Proceed. Manchester Soc. 2, 176, 1862.

- 228 Gegen die Beweiskraft der hier erwähnten Contactversuche dafür, dass bei der Berührung zwei vollkommen reiner Metalle die Elektricitäten vertheilt werden, sind viele Einwände gemacht worden. Man hat namentlich hervorgehoben, dass meist noch chemische Processe, Oxydationen der Platten durch die umgebende Luft, Einwirkung der Feuchtigkeit vorhanden seien, welche zur Erregung von Elektricität Veranlassung geben könnten.

Wir werden diese Einwände erst im Capitel „Theorie der Elektricitätserregung und der Elektrolyse“ specieller besprechen und vorläufig die Elektricitätserregung beim Contact nicht chemisch auf einander wirkender Körper als bestehend ansehen, in den einzelnen Fällen aber speciell hervorheben, in wie weit ihr Einfluss bei den elektrisch-galvanischen Processen hervortreten kann oder compensirt wird. Findet keine Elektricitätserregung beim Metallcontact statt, so fallen überall die ihr entsprechenden Glieder in den späteren Formeln fort.

- 229 Wir wollen uns Rechenschaft geben, in welcher Weise durch den Metallcontact eine Vertheilung der freien Elektricitäten in den einander berührenden Metallen eintreten könne.

Nähern sich die heterogenen Metallplatten *A* und *B* aus grosser Entfernung fast bis zur Berührung, so verlieren sie die ihnen hierdurch ertheilte lebendige Kraft der Bewegung, welche sich z. B. zum Theil in Wärme umsetzt. Zugleich aber können die in beiden Körpern im natürlichen Zustande enthaltenen gleichen Quanta entgegengesetzter Elektricitäten von beiden verschieden stark angezogen werden, so dass dadurch z. B. ein Theil der positiven Elektricität von *B* (Kupfer) zu *A* (Zink) übergeht und ein entsprechender Theil negativer Elektricität von *A* zu *B*. Diese Elektricitäten verbreiten sich auf den Körpern, wodurch eine gewisse Menge potentieller Energie angehäuft wird, der ein Theil des Verlustes der Bewegung der Platten bei ihrer Aneinanderlagerung oder eine Abkühlung derselben an der Contactstelle entsprechen muss. Trennen wir die Platten, so ist, abgesehen von der Ueberwindung ihrer Adhäsion, eine bestimmte Arbeit erforderlich. Ein Theil derselben wird dazu verwendet, um die Elektricitäten von einander zu trennen; ein anderer Theil wird zu ihrer Anordnung auf den Platten nach den elektrostatischen Gesetzen verbraucht. Könnten wir die Platten durch einen dünnen Draht mit einander verbinden, dessen Contact mit ihnen nicht weiter elektricitätserregend wirkte, so würde bei der Ausgleichung der Elektricitäten in ihnen eine Wärmemenge erzeugt werden, die der vorher auf die Vertheilung der Elektricitäten verwendeten Energie und der bei der Trennung der mit den entgegengesetzten Elektricitäten geladenen Platten verbrauchten elektrischen Arbeit entspräche.

- 230 Im Inneren jedes einzelnen der beiden Körper *A* und *B* ist jedes Molecül von gleichartigen umgeben, die alle dieselbe Anziehung gegen

die eine oder die andere Elektricität ausüben. Dort können also die Elektricitäten nicht vertheilt werden. Werden aber an der Contactstelle die Elektricitäten von den Molecülen der beiden Metalle *A* und *B* ungleich stark angezogen und vertheilt, so müssen, wenn sie im Gleichgewicht sein sollen, die von jenen Elektricitäten auf die Elektricitäten im Inneren der Körper ausgeübten beschleunigenden Kräfte nach allen Richtungen Null sein, d. h. die Differentiale der Potentiale jener Elektricitäten auf die elektrische Masseneinheit daselbst verschwinden, die Potentiale auf die Einheit der Elektricitätsmenge selbst im ganzen Inneren eines jeden Metalles constant sein; es findet sich daselbst keine freie Elektricität vor. Die Potentiale im Inneren von *A* und *B* seien V_a und V_b . — An der Oberfläche und Grenzfläche der Metalle verschwindet, da die Masse nur einseitig oder ungleich vertheilt ist, die Wirkung der

• Molecularkräfte nicht. Sind jene Flächen stetig gekrümmt, so heben sich die in ihren Tangentialebenen liegenden Componenten auf, ihre in der Normale zu denselben wirkende Componente wird eine Function $f(N)$ der normalen Entfernung N des betrachteten Punktes von der Fläche. Ist ebendasselbe das Potential aller elektrischen Massen auf die (positive) elektrische Masseneinheit gleich V , so muss, wenn sich ein Gleichgewichtszustand hergestellt hat,

$$\frac{dV}{dN} - f(N) = 0 \text{ oder } dV = f(N)dN$$

sein. Nahe an jenen Flächen muss sich der Werth des Potentials ändern, mithin eine Schicht freier Elektricität von variabler Dichtigkeit vorhanden sein. — Berühren sich zwei Metalle *A* und *B*, welche wir als unendlich ausgedehnt annehmen, an einer ebenen oder schwach gekrümmten Trennungsfläche, so gilt für ein im Abstände N von derselben gelegenes elektrisches Theilchen dieselbe Gleichung. Integriren wir dieselbe von $-\infty$ bis $+\infty$, so ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dV = \int_{-\infty}^{+\infty} f(N)dN.$$

Da im ganzen Inneren der Körper die Potentialwerthe constant sind, so ist der erstere Werth gleich $V_b - V_a$; der zweite Werth lässt

sich in drei Theile $\int_{-\infty}^x f(N)dN + \int_x^y f(N)dN + \int_y^{+\infty} f(N)dN$ zerlegen,

wo x und y die Abstände N von der Trennungsfläche sind, innerhalb deren $f(N)$ noch einen merklichen Werth hat. Dann wird das erste und letzte Integral gleich Null; das mittlere reducirt sich auf eine von der Natur der Körper abhängige Constante. Beim Uebergange von dem einen zum anderen Körper tritt also ein Sprung in dem Potentialwerth ein. Dasselbe Verhältniss gilt in gleicher Weise in endlichen Körpern, wenn die Grenzen der Integration für N grösser als x und y zu nehmen sind.

Da ferner $d^2 V/dN^2 = df(N)/dN$ ist, so folgt die Dichte der Elektricität an dem betrachteten Punkte $\rho = 1/4\pi \cdot df(N)/dN$ ¹⁾ und, wenn die Grösse der Contactstelle der Metalle gleich S ist, unter Annahme einer gleichförmigen Vertheilung der Elektricitäten auf derselben, die Gesammtmenge der auf der einen und anderen Seite der Contactstelle verbreiteten Elektricitäten

$$M_b = - \frac{1}{4\pi} S \int_0^\infty \frac{df(N)}{dN} dN = + \frac{1}{4\pi} S f(o);$$

$$M_a = + \frac{1}{4\pi} S \int_{-\infty}^0 \frac{df(N)}{dN} dN = - \frac{1}{4\pi} S f(o),$$

wo für $N = \pm\infty$ in beiden Metallen $f(N) = 0$ wird und wir $f(N)$ für $N = o$, gleich $f(o)$ gesetzt haben. — Die Gesammtmenge $M_a + M_b$ der in beiden Metallen an den Contactstellen angehäuften Elektricitäten ist mithin gleich Null.

- 231 Man kann annehmen, dass die Anziehung gegen die positive bzw. negative Elektricität sich in allen Metallen *et. par.* nach demselben Gesetze der Entfernung ändert und nur je nach der Natur des Metalls verschieden ist. Bezeichnen wir diese Anziehung unter gleichen Bedingungen für die Metalle A und B mit α und β , so ist, wenn dieselben mit Elektricität geladen sind, welche aus unendlicher Entfernung unter Einfluss ihrer freilich nur in molecularen Entfernungen wirkenden Anziehungskräfte zu ihnen gelangt, die in ihnen aufgehäuften potentielle Energie αk und βk , wo k eine Constante ist. Sind in den Metallen selbst nach dem Contact die Potentiale V_a und V_b und geht von A zu B die Elektricitätsmenge dM über, so ist die dabei geleistete Arbeit

$$dM(\alpha k - \beta k - V_a + V_b).$$

Im Gleichgewichtszustande muss diese Arbeit gleich Null sein, also

$$V_b - V_a = (\beta - \alpha)k.$$

Dem Werthe $\beta - \alpha$ entspricht auch die beschleunigende Kraft oder elektrische Scheidungskraft $f(o)$, welche die positive Elektricität an der Contactstelle in der Richtung von einem Metall A zum Metall B erfährt.

Gewöhnlich nennt man die Differenz der Potentiale $V_b - V_a$ der elektrischen Massen auf der Oberfläche der Metalle auf eine in dem einen oder anderen Metalle gelegene elektrische Masseneinheit elektromotorische Kraft oder Spannungsdifferenz zwischen den Metallen, welche nach dem Obigen ebenfalls $\beta - \alpha$ proportional ist. Sie ist die Arbeit, welche zur Vertheilung der Elektricität verbraucht worden ist.

¹⁾ Nach der bekannten Formel $d^2 V = -4\pi \rho$, in welcher in diesem Falle die linke Seite gleich $d^2 V/dN^2$ zu setzen ist.

Wir bezeichnen die elektromotorischen Kräfte zwischen zwei Körpern, indem wir zwischen ihre Namen oder ihre chemischen Zeichen einen verticalen Strich setzen, wie z. B. Zink | Kupfer oder $\text{Zn} | \text{Cu}$. Drücken wir die Grösse der elektromotorischen Kräfte in Zahlen aus, so geben wir denselben das positive oder negative Vorzeichen, je nachdem der bei der Bezeichnung der elektromotorischen Kraft zuerst genannte Körper sich bei der Berührung mit dem zweiten mit positiver oder negativer Elektricität ladet.

Legt man zwei Metallplatten von gleicher Gestalt und Grösse an 232 einander, so vertheilen sich die entgegengesetzten Elektricitäten auf ihrer Oberfläche in gleicher Weise. Dann sind die Potentiale V_a und V_b in den beiden Platten einander gleich und entgegengesetzt. Werden genau gleich gestaltete Plattenpaare von verschiedenen Metallen gebildet, so sind in jedem Falle die oben betrachteten Potentiale sowohl den gesammten auf den Platten angehäuften Elektricitäten als auch den auf der Einheit ihrer Oberfläche an ähnlich liegenden Punkten angehäuften Elektricitätsmengen oder der Dichtigkeit der Elektricitäten daselbst proportional. Diese Dichtigkeit nennt man häufig die freie Spannung an der Oberfläche (s. §. 126). Für den hier betrachteten Fall ist also die elektromotorische Kraft zwischen zwei Metallen sowohl den nach ihrer Trennung in ihnen beobachteten freien Elektricitäten wie auch der freien Spannung an ähnlich gelegenen Punkten der einander berührenden Platten proportional.

Haben die Platten verschiedene Gestalt und Grösse, so müssen die entgegengesetzten Elektricitätsmengen, welche durch die elektrische Scheidungskraft in sie hineingeführt werden, einander gleich sein und sich so vertheilen, dass die Differenz der Potentiale dieselbe bleibt. Diese Elektricitätsmengen können sehr verschieden sein; sie sind z. B. bedeutender, wenn zwei Theile der Metalle nach Art eines Condensators über einander geschichtet sind.

Denken wir uns nochmals zwei Metallplatten A und B in der Art 233 auf einander gelegt, dass die Potentiale der durch die elektrische Scheidungskraft auf ihrer Oberfläche vertheilten freien Elektricitäten auf die Punkte im Inneren der Platten A und B bezw. V_a und V_b seien. Ist die elektromotorische Kraft zwischen den zwei Metallen von einer zufälligen äusseren Elektrisirung ihrer Oberfläche, durch welche im ganzen Inneren ein constantes Potential $-V_a$ erzeugt würde, unabhängig, so muss, wenn durch eine solche das Potential in dem einen Metall A von V_a auf Null reducirt wird, das Potential in der Platte B gleich $V_b - V_a$ werden. Die Differenz der Potentiale in beiden Platten ist dieselbe wie vorher. Haben die an einander gelegten Metallplatten A und B gleiche Gestalt, ist die Dichtigkeit der freien Elektricitäten an zwei correspondirenden Stellen derselben $+E$ und $-E$, und wird den Platten von aussen eine

solche Elektricitätsmenge zugeführt, dass z. B. jene gleich-gelegenen Stellen sich dadurch mit den gleichen Elektricitätsmengen $+ E$ laden würden, so addiren sich wiederum die durch die elektrische Scheidungskraft und die äussere Elektrisirung erzeugten Ladungen, und die betrachteten Stellen der Platten erhalten die Ladungen $2E$ und 0 . Wären wir im Stande, statt durch Zuführung statischer Elektricität, etwa durch Ableitung zum Boden die freie Elektricität an der ersten Stelle auf Null zu reduciren, ohne hierdurch eine neue elektrische Scheidungskraft hervorzurufen, so würde in gleicher Weise zur Erhaltung des Gleichgewichts der Elektricitäten die Menge der entgegengesetzten Elektricität auf der correspondirenden Stelle der anderen Platte auf das Doppelte steigen. — Man pflegt deshalb zu sagen, dass durch die elektrische Scheidungskraft die Differenz der freien Spannungen ($+ E - [- E]$ und $2E - 0$) an correspondirenden Stellen der einander berührenden Körper constant erhalten wird.

- 234 Die Metalle kann man nach den elektrischen Ladungen, welche sie bei ihrer Berührung mit einander erhalten, in eine Reihe ordnen, in welcher jedes Metall, mit irgend einem der folgenden berührt, positiv elektrisch wird, dieses aber negativ.

Man bezeichnet die so gefundene und zuerst von Volta ermittelte Reihe der Metalle als ihre Spannungsreihe. In dieselbe fügen sich neben den Metallen noch einige Schwefelverbindungen und Superoxyde ein.

Um die Stellung der Körper in der Spannungsreihe zu bestimmen, kann man entweder untersuchen, mit welcher Elektricität sie sich bei Berührung mit anderen Körpern laden, deren Reihenfolge in der Spannungsreihe man schon bestimmt hat, oder man bringt die zu untersuchenden gleich gestalteten Körper alle mit einem Körper, z. B. Zink oder Kupfer, in Berührung, bringt den einen von ihnen nach einer der oben beschriebenen Methoden an einen Condensator und beobachtet den Ausschlag der Goldblättchen des mit ihm verbundenen Elektroskopes. Je grösser er ist, desto weiter müssen die Körper von dem mit ihnen berührten Körper in der Spannungsreihe abstehen.

Einige von den auf diese Art gefundenen Reihen, in welchen die zuerst genannten Metalle in Berührung mit den später genannten positiv werden, sind folgende:

Reihe von Volta ¹⁾: Zink, Blei, Zinn, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Kohle, Graphit, Braunstein.

Reihe von Ritter ²⁾: Zink, Blei, Zinn, Eisen, Wismuth, Kobalt, Arsen, Kupfer, Antimon, Platin, Gold, Quecksilber, Silber, Kohle, Bleiglanz, Kupfernickel, Schwefelkies, Arsenkies, Palladium, Graphit, Braunstein.

¹⁾ Volta, Ann. de Chim. et Phys. 40, 225. Gilb. Ann. 10, 421, 1802. —

²⁾ Ritter, Gilb. Ann. 16, 293, 1804.

Reihe Seebeck's ¹⁾: Zink, polirtes Blei, Zinn, rauhes Blei, Antimon, Wismuth, Eisen, Kupfer, Platin, Silber. (Erhalten mittelst an einander gelegter Metallscheiben bei Temperaturen von 12 bis 14° C. Die Reihe gilt auch bei höheren Temperaturen, wenn beide Metalle gleich warm sind.)

Reihe Péclet's ²⁾: Zink, Blei, Zinn, Wismuth, Antimon, Eisen, Kupfer, Gold (nach den Methoden §. 221, Anm.).

Reihe Munk's ³⁾: Kupfer, Silber, Kohle, Gold, schwarzes Schwefelquecksilber, Schwefelkies, Braunstein, Bleisuperoxyd.

Reihe Pfaff's ⁴⁾: Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Wolfram, Eisen, Wismuth, Antimon. Kupfer, Silber, Gold, Uran, Tellur, Platin, Palladium.

Aluminium (mit Oel und Bimsstein geputzt) ist positiver als Zink. Mit Wasser geputzt und an der Luft getrocknet, also oxydirt, ist es negativer ⁵⁾ (s. w. u.).

Bei der Aufstellung dieser Reihen (namentlich auch der zuletzt genannten) ist nicht immer die Berührung der an einander gebrachten Körper oder der Condensatorplatten mit den feuchten Fingern vermieden worden.

Es ist zu beachten, dass hier häufig diejenigen Metalle, welche in Berührung mit Wasser elektromotorische Kräfte von sehr verschiedener Grösse entwickeln, bei ihrem Contact die grössten Elektricitätseregungen hervorrufen.

In quantitativer Beziehung zeigen die der Spannungsreihe an- 235
gehörigen Körper ein besonderes Verhalten. So fand Volta ⁶⁾ mit Hülfe eines Strohhalmelektrometers die elektromotorische Erregung:

Zink		Blei	=	5	Kupfer		Silber	=	1
Blei		Zinn	=	1	Zink		Silber	=	12
Zinn		Eisen	=	3	Zinn		Kupfer	=	5
Eisen		Kupfer	=	2	Zink		Eisen	=	9.

Jedenfalls sind indess diese Zahlen wegen der §. 228 erwähnten Gründe nicht entscheidend. — Vergleicht man die elektromotorische Erregung Zink | Silber = 12 mit denen der übrigen Körper, so ist:

$\text{Zn} | \text{Pb} + \text{Pb} | \text{Sn} + \text{Sn} | \text{Fe} + \text{Fe} | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{Ag} = \text{Zn} | \text{Ag} = 12.$

Ebenso erhält man:

$$\begin{aligned} \text{Sn} | \text{Fe} + \text{Fe} | \text{Cu} &= \text{Sn} | \text{Cu} = 5 \\ \text{Zn} | \text{Pb} + \text{Pb} | \text{Sn} + \text{Sn} | \text{Fe} &= \text{Zn} | \text{Fe} = 9. \end{aligned}$$

In der Spannungsreihe ist daher die elektromotorische Erregung zwischen zwei Metallen gleich der Summe der elek-

¹⁾ Seebeck, Abhandl. d. Berlin. Akad. 1822 bis 1823, S. 295. — ²⁾ Péclet, Ann. de Chim. et Phys. [9] 2, 243, 1841. — ³⁾ Munk af Rosenschöld, Pogg. Ann. 35, 55, 1835. — ⁴⁾ Pfaff, Pogg. Ann. 51, 209, 1840. — ⁵⁾ Malavasi, Atti di Modena 18, 1878. Vergl. Righi, Principio di Volta, Bologna, Gamberini e Parmeggiani, 1873. — ⁶⁾ Volta, l. c.

tromotorischen Erregungen zwischen den einzelnen, zwischen jenen Metallen stehenden Gliedern.

236 Dieses von Volta aufgestellte Gesetz der Spannungsreihe lässt sich noch auf eine andere Art nachweisen.

Verbindet man nämlich die beiden Platten von Zink und Kupfer eines Condensators, statt mittelst eines Zink- oder Kupferdrahtes, durch einen beliebigen anderen Draht oder durch eine Reihe zusammengelötheter Drähte von verschiedenem Metall, so erhält man denselben Ausschlag. Es folgt hieraus unmittelbar der obige Satz.

237 Nehmen wir an, dass die elektromotorischen Kräfte einer ungleichen Anziehung der Elektricitäten durch die an der Contactstelle der verschiedenen Metalle liegenden Molecüle zuzuschreiben seien, so ergibt sich das Gesetz der Spannungsreihe als nothwendige Consequenz. Es seien z. B. vier Metalle, A, B, C, D , über einander gelagert. Ihre Anziehungen gegen die eine oder andere Elektricität mögen unter sonst gleichen Verhältnissen den Constanten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ entsprechen, die nur von der Natur jedes Metalles abhängig sind (vgl. §. 231).

Ist in dem unteren Metall das Potential gleich V_a gemacht, ist es in den darauf folgenden Platten V_b, V_c, V_d , so ist auch

$$A | B = V_b - V_a, \quad B | C = V_c - V_b, \quad C | D = V_d - V_c,$$

also $A | B + B | C + C | D = V_d - V_a$

und beim directen Aufeinanderlegen von A und D

$$A | D = V_d - V_a,$$

wenn V_d das hierbei in der Platte D erzeugte Potential bezeichnet. Da nun aber bei Berührung je zweier der betrachteten Platten

$$\begin{aligned} V_b - V_a &= k(\beta - \alpha) \\ V_c - V_b &= k(\gamma - \beta) \\ V_d - V_c &= k(\delta - \gamma), \end{aligned}$$

wo k eine Constante ist, und auch

$$V_d - V_a = k(\delta - \alpha),$$

so ist auch $V_d = V_a$ und $A | B + B | C + C | D = A | D$.

Die Reinheit dieser Versuche ist indess ganz wesentlich beeinträchtigt durch die Schichten, welche sich immer auf der Oberfläche der Metalle finden. So sind die oxydirbaren Metallplatten mit Oxyden überzogen, sie kommen beim Aufeinanderlegen gar nicht mit ihrem Metall als solchem in Berührung und man erhält nicht die Erregung der Metalle unter einander. In gleicher Weise wirken adsorbirte Gase, welche sich eventuell, wie z. B. Wasserstoff mit Palladium chemisch verbinden, also eine Legirung damit bilden, oder auch nur in Platin occludirt werden (vgl. §. 228).

Legt man, nach E. Becquerel¹⁾, auf eine auf ein Elektroskop ge- 238
schraubte Platinplatte eine zweite, die bis auf ihre Berührungsstelle mit
der ersten lackirt ist, so erhält man, wenn die Platten längere Zeit an
der Luft gestanden haben, beim Trennen derselben keine Anzeige von
Elektricitätserregung. Taucht man aber die obere Platte vor dem Ver-
suche in Wasserstoffgas, so wird sie positiv, die mit Luft bekleidete ne-
gativ; sie verhält sich zu letzterer wie Zink zu Kupfer. — Werden beide
Platten ganz lackirt, so erhält man beim Einsenken der einen in Wasser-
stoff viel schwächere Wirkungen.

Bei diesem Versuch wird das Wasserstoffgas bzw. der Sauerstoff der
Luft vom Platin absorbirt und das mit Wasserstoff beladene Platin Pt_H
ist gegen die mit Luft oder condensirtem Sauerstoff bekleidete Platte Pt_O
positiv.

In ähnlicher Weise verhält sich eine in Chlor eingesenkte Silber-
platte nach dem Herausnehmen gegen eine frische elektronegativ.

Sehr gut kann man diesen Einfluss der umgebenden Gase mit dem
§. 229 beschriebenen Apparate nachweisen, wenn man die Halbringe aus
Kupfer und aus Eisen resp. Zink bildet und den Apparat in einen Glas-
kasten einschliesst. Während sich das Zink oder Eisen in der Luft
positiv erweist, wird es bei Füllung des Glaskastens mit Schwefelwasser-
stoff negativ. Ebenso ist bei einem Ringe aus Nickel und Kupfer in der
Luft das Kupfer negativ, in Chlorwasserstoff positiv.

Hierbei bilden sich auf den Platten Schichten von Schwefelmetall
oder Chlormetall, welche noch mit Wasserstoff bedeckt sein können, wo-
durch zu den Erregungen der einander berührenden Metalle unter ein-
ander noch die der gebildeten Oberflächenschichten gegen die Metalle
treten. Wir werden dieses Verhalten bei der Besprechung der Theorie
der Elektricitätserregung durch Contact noch weiter erörtern.

Die Potentialdifferenz zwischen Metallen zeigt sich nicht nur bei 239
anmittelbarer Berührung, sondern bereits bei grösserem Abstände der-
selben.

So fand Grove²⁾, wenn er zwei Kupfer- und Zinkplatten durch
einen Papierring getrennt auf einander legte, die Zinkplatte beim Ab-
heben positiv, die Kupferplatte negativ.

Ebenso näherte Gassiot³⁾ zwei quadratische Platten von Kupfer und
Zink von 10 cm Kante einander bis auf eine Entfernung von 0,25 mm und
verband sie sodann durch Drähte mit zwei verticalen Metallscheiben von
Gold, welche auf zwei gegenüberliegenden Seiten eines Glases an Metall-
stiele angekittet waren, und zwischen denen an einem Metallstabe ein
Goldblatt hing. Wurde dem Goldblatte durch eine trockene Säule, welche
an dem einen Ende abgeleitet war, Elektricität mitgetheilt, so bewegte

¹⁾ E. Becquerel, Compt. rend. 22, 677, 1846. — ²⁾ Grove, Literary
Gazette, 21. Jan. 1843. — ³⁾ Gassiot, Phil. Mag. 25, 283, 1844.

es sich beim Trennen der Kupfer- und Zinkplatte nach der einen Scheibe des Apparates und zeigte dadurch an, dass das Zink positiv, das Kupfer negativ geworden war.

Auch J. Brown¹⁾ hat dasselbe beobachtet. Wurden zwei ganz ebene und abgeriebene parallele Zink-Kupferplatten durch Drähte mit einem Galvanometer verbunden, so zeigte dies bei kleinem Abstände der Platten einen Ausschlag, welcher bei unmittelbarer Berührung und bei grosser Entfernung der Platten verschwand. Hier übernehmen die condensirten Dampfschichten auf den Platten die Rolle eines feuchten Leiters, und das System stellt ein galvanisches Element mit einer elektrolytischen Flüssigkeit dar, durch welches zum Beweise der Leitung der Strom eines Leclanché-Elementes hindurchging, der auch das Element wie ein gewöhnliches Element polarisirte. Eine Combination von zwei gleichen Zinkplatten polarisirte sich nicht. Hierdurch erklärt sich der Versuch von Gassiot.

240 Nach Versuchen von Pellat²⁾ scheint sogar die Anwesenheit eines Metalles in der Nähe eines anderen dessen elektromotorisches Verhalten zu ändern zu vermögen.

Man verbindet eine Metallplatte *A* mit einer vergoldeten Messingplatte und bringt in einem Abstände von 0,1 bis 12 mm *A* gegenüber ein anderes Metall *B* an, entfernt *B* nach einigen Minuten und bestimmt die Potentialdifferenz zwischen *A* und der Goldplatte (s. oben). Sodann misst man nach einigen Minuten die Potentialdifferenz wieder ohne neue Annäherung von *B* und findet sie ein wenig kleiner. Man kann diesen Versuch öfter wiederholen; die Potentialdifferenz steigt jedesmal durch Einfluss von *B*. Ist *A* eine Zink-, Kupfer-, Goldplatte, so wird ihre Oberfläche besonders durch die Annäherung von Blei, Eisen geändert, merklich auch noch durch Kupfer, Gold, Platin; nicht merklich durch Zink.

Die Wirkung kann keine elektrische sein, da sie dann wesentlich von der Potentialdifferenz zwischen *A* und *B* während der Versuche herühren würde; indess ändert sich bei Verbindung der Platten mit den Polen einer Säule von sechs Daniell'schen Elementen der Einfluss nicht.

Die Versuche erinnern an die Moser'schen Bilder; auch zeigt sich an dem Geruche mehrerer Metalle eine nach aussen merkbare Wirkung derselben.

Wegen dieser secundären Einflüsse ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob die Elektricitätserregung zwischen den einander berührenden Metallen direct dem Metallcontacte zuzuschreiben ist, oder der Einwirkung der eventuell aus zersetzbaren Leitern bestehenden Oberflächenschichten. Im ersteren Falle wäre die

¹⁾ J. Brown, Proc. Royal Soc. 41, 294, 1887. Beibl. 11, 261. — ²⁾ Pellat, Compt. rend. 94, 1247, 1882. Beibl. 6, 590.

Potentialdifferenz zweier reiner, einander berührender Metalle A und B gleich $A | B = 0$. Immerhin kann letzteres aber auch durchaus noch nicht als erwiesen angesehen werden (vgl. §. 228).

Die Grösse der beim Contact der Metalle unter gewissen Bedingungen 241 erregten Elektricitätsmengen, gleichviel, ob direct oder durch Einfluss der Oberflächenschichten, lässt sich nach von Helmholtz ¹⁾ durch folgende Betrachtungen beurtheilen.

Verbindet man eine Kupfer- und Zinkplatte und nähert sie einander parallel auf den Abstand e , so ist nach §. 130 die Dichtigkeit $\pm \sigma$ der Elektricitäten auf ihnen $\sigma = (V_b - V_a) / 4 \pi e$, also bleibt das Product σe bei Aenderung der Entfernung der Platten constant. Dieses Product aus der Dichtigkeit der Elektricitäten und Entfernung der Platten nennt man das Moment der „elektrischen Doppelschicht“.

Für die Einheit der Fläche ist die auf die Bildung der Doppelschicht verwendete Arbeit in absolutem Maasse

$$\frac{1}{2} (V_b - V_a) \sigma = 2 \pi e \sigma^2 = \frac{(V_b - V_a)^2}{8 \pi e}.$$

Sind die Platten kreisförmig vom Radius R und setzen wir $V_b - V_a = E$, dann ist $4 \pi \sigma = E / e$ und die Elektricitätsmenge auf jeder Platte

$$\pi R^2 \sigma = \frac{E R^2}{4 e}.$$

Werden die Platten ohne Entladung völlig von einander getrennt, so ist die Dichtigkeit der Elektricität im Abstände ϱ von der Mitte der Platten

$$s = \frac{1}{2} \frac{R \sigma}{\sqrt{R^2 - \varrho^2}}$$

und ihr Potential

$$V = \frac{1}{2} \pi^2 R \sigma = \frac{1}{3} \frac{R E}{e}.$$

Setzen wir $R = 10$ cm, $e = 1 \cdot 10^{-6}$ mm, so ist $V = 39\,270\,000 E$. Nach W. Thomson kann eine Batterie von 5510 Daniell'schen Elementen zwei sehr schwach gekrümmte Platten so stark laden, dass ein Funken von $\frac{1}{8}$ cm Länge zwischen ihnen übergeht. Ist in obiger Formel E gleich der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes und die Schlagweite der Potentialdifferenz proportional zu setzen, so würde durch obige Potentialdifferenz zwischen einer der Platten und einer zur Erde abgeleiteten ein Funken von 891 cm Länge übergehen können.

Da nun in der That nach den später zu erwähnenden Versuchen die elektromotorische Kraft $Zn | Cu$ u. s. f. mit der des geöffneten Daniell'schen Elementes F von gleicher Grössenordnung ist, so könnte man durch

¹⁾ von Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337, 1879.

die beim Contact der Körper erregten Elektricitäten sehr bedeutende Wirkungen erzielen.

Hebt man aber zwei auf einander liegende Metallplatten von Kupfer und Zink u. dgl. m. von einander ab, so ist es nicht möglich, ihnen dabei ihre volle Ladung zu bewahren, da sie sich nicht plötzlich von einander trennen lassen, sondern die in ihnen angehäuften Elektricitäten ihrem letzten Trennungspunkte zuströmen und sich daselbst zum grossen Theil wieder vereinen. Je nach der Art des Abhebens können hierbei grosse Unregelmässigkeiten eintreten. Besteht dagegen die eine Platte aus einem Nichtleiter, einer Glas- oder Harzplatte, so findet dies nicht statt, und so kann man sich wohl die sehr bedeutenden Elektricitätsmengen erklären, welche bei den elektrostatischen Versuchen in der Elektricitätsmaschine u. s. f. erregt werden.

Die quantitativen Verhältnisse der Potentialdifferenzen zwischen den Metallen unter einander werden wir im Capitel „Elektromotorische Kräfte“ im Zusammenhange mit den übrigen Bestimmungen desselben behandeln.

2. Elektricitätserregung bei Berührung metallischer Leiter und Elektrolyten.

242 Die Elektricitätserregung bei Berührung eines festen Körpers, zunächst eines Metalles, mit einer nichtmetallischen Flüssigkeit, lässt sich

Fig. 78.

analog, wie die Elektricitätserregung beim Metallcontact, in folgender Art nachweisen:

Man schraubt auf den Metalldraht eines sehr empfindlichen Goldblattelektroskopes (Fig. 78), zweckmässiger eines Fechner'schen oder Hankel'schen Säulenelektroskopes, eine Metallplatte *a* von etwa 8 cm Durchmesser und legt auf dieselbe eine Platte von sehr dünnem Glase *b*, deren untere Seite und Ränder mit einem dünnen Ueberzuge von Schellackfirniss versehen sind. Auf dieser Glasplatte breitet man vermittelst eines Pinsels eine dünne Schicht *c* einer Flüssigkeit, z. B. gewöhnliches (schwach salzhaltiges) Wasser, aus oder legt ein Blatt Löschpapier hinauf, welches mit derselben Flüssigkeit getränkt ist. Nun verbindet man die Metallplatte *a* durch einen

an einem isolirenden Handgriffe von Glas oder Schellack befestigten Draht *d* von demselben Metall mit der Wasserschicht *c*. Entfernt man

den Metalldraht, so bemerkt man zunächst keinen Ausschlag der Goldblättchen des Elektroskopes. Hebt man aber die Glasplatte von der Metallplatte ab, ohne dabei die letztere oder die Wasserschicht auf jener zu berühren, so divergieren die Goldblättchen. Besteht die Metallplatte aus Zink, ist die Flüssigkeit Wasser, so nimmt diese Divergenz zu, wenn man dem Elektroskop eine durch Reiben mit einem Katzenfelle negativ elektrische Harzstange nähert.

Durch die Berührung mit dem Wasser ist daher zunächst in der Zinkplatte negative Elektrizität erregt worden, welche vor dem Abheben der Glasplatte durch eine ebenso grosse Menge positiver Elektrizität in dem Wasser angezogen war.

Da bei diesen Versuchen der die Wasserschicht mit der Zinkplatte verbindende Draht beim Hinwegnehmen benetzt bleibt, so wird die an der Contactstelle des Zinks und Wassers angehäuften Elektrizität mit hinweggenommen, und die Ladung des Elektroskops ist allein durch die frei über den Oberflächen des Wassers und Zinks verbreiteten, durch die Glasplatte hindurch einander anziehenden entgegengesetzten Elektrizitäten bedingt¹⁾.

Wird bei dem vorliegenden Versuche die Zinkplatte durch gleichgestaltete Platten von anderen Metallen, das Wasser durch andere Flüssigkeiten ersetzt, so bestimmen die Ladungen des Elektroskopes das Verhältnisse der jedesmal wirkenden elektrischen Scheidungskräfte.

Auf diese Weise ergeben sich nach Buff²⁾ folgende Erregungen: 243

In reinem Wasser werden die Metalle negativ, Zink stark, Platin schwach.

In Kalilauge werden ebenfalls die Metalle negativ.

In verdünnter Schwefelsäure: Zink, Eisen, Kupfer in abnehmender Stärke negativ, Gold und Platin positiv. Die Erregung von Zink ist ebenso stark, die von Kupfer weniger stark als durch Wasser.

In verdünnter Salpetersäure: Eisen und Zink negativ, Platin und Gold positiv (stärker als durch Schwefelsäure), Kupfer indifferent.

In käuflicher Salpetersäure: Eisen und Zink negativ, aber schwächer als in verdünnter Säure; Platin, Gold, Kupfer positiv.

In ganz concentrirter Salpetersäure: Zink sehr schwach negativ; Platin, Gold, Kupfer, Eisen positiv.

In concentrirter Zinkvitriollösung: Zink stark negativ, Kupfer schwach negativ; Platin positiv.

¹⁾ Sidot, Compt. rend. 74, 179, 1872. Auf dieser Elektrizitätserregung kann es beruhen, dass beim Schütteln von Silber-, Eisen-, Aluminiumstücken mit reinem Schwefelkohlenstoff in einer dickwandigen Retorte Funken durch die Flüssigkeit schlagen. Platin, Kupfer, Zink zeigen die Erscheinung nicht.

²⁾ Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 42, 5, 1842 u. 45, 137, 1844.

Lindeck findet in letzterer die Spannungsreihe Zink, Cadmium, Blei, Zinn, Silber, Quecksilber¹⁾. Vgl. auch die Reihen von Hankel und Ayrton und Perry w. u.

In diesen Angaben lässt sich keine einfache Gesetzmässigkeit der elektromotorischen Erregung der Metalle bei ihrer Berührung mit den Flüssigkeiten auffinden²⁾.

Die Unterschiede der Erregung verschiedener Metalle kann man auch nachweisen, indem man an die Kugel des Bohnenberger'schen Elektroskopes z. B. vier Drähte von Kupfer, Platin, Eisen, Zink löthet. Berührt man sie nach einander mit der Hand oder senkt sie in Wasser, so nimmt der negative Ausschlag des Goldblattes mehr und mehr zu³⁾.

Eine andere Art der Elektricitätserregung bei der Berührung von Flüssigkeitstropfen mit Metallflächen s. im Cap. Elektricitätserregung bei der Berührung von Nichtleitern⁴⁾.

244 Da die Erde als ein feuchter, mit allerlei Salzlösungen getränkter Leiter anzusehen ist, auch bei scheinbarer Trockenheit, so muss beim Contact von Metallen mit derselben eine elektrische Ladung eintreten. Man kann sie untersuchen, wenn man die Nadel des Quadrantelektrometers, dessen Quadranten durch Verbindung mit den Polen einer Batterie geladen sind, aus verschiedenem Stoff M bildet und sie dann mit Drähten aus demselben Stoff mit der Erde E verbindet. Der Ausschlag entspricht der Potentialdifferenz $M | E$. Besteht die Nadel aus einem anderen Stoff M_1 , wie der zur Erde führende Draht, so ist die Ladung $M_1 | M + M | E$, wo, wenn der Metallcontact keine Elektricität erregen sollte, eventuell $M_1 | M = 0$ ist⁵⁾.

Die Erde kann hiernach nicht als ein metallischer Leiter angesehen werden. Steckt man zwei Metalldrähte A und B in dieselbe, so kann die Potentialdifferenz zwischen ihnen $A | E + E | B$ nicht, wie wenn die Erde ein metallischer Leiter wäre, gleich $A | B$ (event. gleich Null) gesetzt werden. Zwischen den Drähten kann ein dauernder galvanischer Strom entstehen⁶⁾.

¹⁾ Lindeck, Wied. Ann. 35, 311, 1888.

²⁾ Durchaus fehlerhafte Resultate, welche fälschlich zuweilen noch als maassgebend citirt werden, erhält man, wenn man die Metallplatte des Elektroskops und den feuchten Leiter mit den Fingern zur Erde ableitet oder überhaupt einseitige Ableitungen von Metallen zur Erde durch feuchte Leiter, z. B. den Fingern, stattfinden. Dabei sind die Erregungen zwischen der Ableitung und den zu untersuchenden Körpern nicht beachtet. Vergl. derartige Versuche u. A. von Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 25, 405, 1824; Pogg. Ann. 2, 169; Pécllet, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 2, 233; Archiv. de l'Électr. 1, 621, 1841; Pfaff, Pogg. Ann. 51, 110 u. 197, 1840; Cappa, Atti di Torino 13, 26. Mai 1878.

³⁾ Righi, N. Cimento [2] 13, 202, 1875. — ⁴⁾ Elster u. Geitel, Wied. Ann. 32, 74, 1887. — ⁵⁾ Siehe Hallwachs, Wied. Ann. 29, 1, 1886; auch Götz u. Kurz, Sitzber. d. k. bayer. Akad. 1887, S. 195. Beibl. 12, 107.

⁶⁾ Die gegentheilige Ansicht vertritt Fr. Exner (Wien. Ber. 86, 551, 1882). Als er ein wie ein Rouleau aufgehängtes Stanniolblatt mit der Erde

Das elektromotorische Verhalten der Metalle zu den Flüssigkeiten 245
 ist ein ganz anderes, als das Verhalten der Metalle unter einander. So wird z. B. das Wasser in Berührung mit Zink stark positiv. In der Volta'schen Spannungsreihe müsste man es hiernach über das Zink setzen und in Folge dieser Stellung vermuthen, dass es gegen das tief stehende Kupfer sich noch viel stärker positiv verhalten müsste, als gegen

verband, isolirte und durch Aufrollen seine Capacität verringerte, lud es sich nicht; wohl aber, als es vor dem Aufrollen und Isoliren mit dem einen oder anderen Pol eines Daniell'schen Elementes verbunden war. Wurde ein Staniolblatt isolirt in einem zur Erde abgeleiteten, 45 cm hohen und 20 cm breiten und tiefen Gehäuse aus gleichem Metall aufgehängt und mit einem Mascart'schen Elektrometer verbunden, so zeigte dasselbe keinen Ausschlag; ebenso wenig bei Entfernung des Gehäuses, obgleich hierbei nach Exner bei etwaiger Ladung des Blattes durch den Erdcontact wegen der Aenderung der Capacität desselben ein Ausschlag hätte erfolgen müssen. Eine solche existire also nicht.

Als indess v. Uljanin (Wied. Ann. 30, 699, 1887) denselben Versuch mit einer Messingplatte von 19 cm Durchmesser und einem aus zwei Theilen bestehenden Messinggehäuse anstellte, welche beide durch Drähte mit der Gasleitung verbunden waren, erhielt er einen Elektrometersausschlag von sechs bis sieben Scalentheilen. Umgekehrt, wurde die Messingplatte ohne das Gehäuse von der Erde losgetrennt, mit dem Elektrometer verbunden und dann mit dem Gehäuse umgeben, so zeigte sich ein entgegengesetzt gerichteter Ausschlag.

Die Metallplatte und das Gehäuse wurden auch durch zwei conaxiale Zinkcylinder von bezw. 59 cm Höhe und 36 cm Durchmesser, sowie von 62 cm Höhe und 40 cm Durchmesser ersetzt, von denen der innere isolirt auf Schellackfüssen stand, der äussere an einer seidenen Schnur in die Höhe gezogen werden konnte. Als der innere Cylinder frei war, betrug der Ausschlag des damit verbundenen Elektrometers 40 bis 60 Scalentheile, als der äussere ihn bedeckte, nur 10 bis 15 Scalentheile.

Diese, seinen Erfahrungen widersprechenden Versuche führt Exner (Wied. Ann. 32, 53, 1887) darauf zurück, dass Zink und Messing für die erwähnten Versuche ungeeignet seien, da sie oft ungleiche Potentiale unter gleichen Umständen zeigen sollen.

Bei anderen Versuchen legt Fr. Exner (Wied. Ann. 32, 53, 515, 1887) zwei durch einen dünnen Draht mit einander verbundene, 25 cm grosse dünne Platten aus Graphit, Kupfer oder Stanniol, je beide aus gleichem Stoff, unmittelbar auf einander auf drei isolirende Füsse und verbindet die untere dauernd mit dem Elektrometer. Die Zuleitungsdrähte, der zu den Verbindungen dienende Schlüssel und die Metallplatten befinden sich in einem Gehäuse von oxydirtem Eisendraht, welches nach Exner ein von Null wenig verschiedenes Potential gegen die Zimmerwand (0,65 Daniell) hatte. Nachdem die Verbindung der Platten mit der Erde aufgehoben ist, wird die obere Platte an einem isolirenden Stiel etwa um 15 mm gehoben und dadurch die Capacität des Systems verdoppelt. Es zeigte sich kein Ausschlag, also konnten auch die Plattenpaare durch Contact mit der Erde kein Potential erhalten haben. Hätten die Platten ein solches, von der Grösse eines Daniell gehabt, so hätte der Ausschlag beim Auseinandernehmen und Aufeinanderlegen der Platten bezw. $-10,6$ und $+12,8$ sein müssen. Zinkplatten geben dagegen Wirkungen, die offenbar von Ungleichheiten derselben herrühren.

Hallwachs (l. c.) wendet gegen die Versuche von Exner ein, dass bei Umgebung eines geladenen Körpers vom Potential V die Ladung desselben verschieden ist, je nachdem er von einer abgeleiteten Metallhülle umgeben sei oder nicht. Deshalb ist die Capacität der Metallplatten bei ihrer Trennung in der Hülle nicht etwa die doppelte von der beim Zusammenlegen, sondern von der jeweiligen Gestalt des Systems, also ihrer Lage gegen die Hülle, durchaus abhängig.

das Zink. Die Erfahrung lehrt aber, dass im Gegentheil das Wasser, mit dem Kupfer berührt, schwächer positiv erregt wird, als mit dem Zink.

Das Wasser lässt sich demnach in die Volta'sche Spannungsreihe der Metalle nicht einordnen.

Ebenso wie das Wasser verhalten sich auch die übrigen Flüssigkeiten.

Während also die Leiter erster Classe unter sich dem Gesetze der Spannungsreihe folgen, thun dies die Leiter zweiter Classe gegenüber den Metallen nicht.

Die quantitativen Verhältnisse der elektromotorischen Erregung zwischen Metallen und Flüssigkeiten s. im Cap. „Elektromotorische Kräfte“.

3a. Elektricitätserregung bei der Berührung zweier Metalle mit einem Elektrolyten.

- 246 Wir legen jetzt auf eine isolirte Zinkplatte von verschwindender Dicke eine gleich grosse, ebenso dünne, mit saurem Wasser befeuchtete Tuchscheibe. Die Zinkplatte ladet sich auf ihrer Oberfläche mit negativer, die Tuchscheibe mit positiver Elektricität, die Dichtigkeiten der freien Elektricitäten an zweien ähnlich gelegenen Stellen der Platten mögen den Werthen $\pm a$ entsprechen. Auf die Tuchscheibe bringen wir jetzt eine Kupferplatte von gleicher Grösse, deren Dicke so klein sei, dass die äussere Oberfläche des Systems nicht wesentlich geändert werde. Dann geht durch Leitung die freie Elektricität der Tuchscheibe auf die an ihre Stelle getretene freie Oberfläche des Kupfers über. Dadurch erhält die den früher betrachteten Stellen der Platten ähnlich gelegene Stelle der Kupferoberfläche die Dichtigkeit $+a$. Zugleich wirkt aber noch eine elektromotorische Erregung zwischen der Kupferplatte und der Tuchscheibe, von denen die erstere hierdurch an der betrachteten Oberflächenstelle die Dichtigkeit $-b$, die letztere oder an ihrer Stelle die sie bedeckende Zinkplatte durch Leitung die Dichtigkeit $+b$ erhalten möge. So addiren sich die Dichtigkeiten der freien Elektricitäten, und zwar sind sie nun:

$$\begin{array}{lcl} \text{Kupfer} & . & . & \left(+a - b = +(a - b) \right) \\ \text{Tuch} & . & . & \left(+a + b \right) \\ \text{Zink} & . & . & : \left(-a + b = -(a - b) \right) \end{array}$$

Könnten wir ohne eine Elektricitätserregung die Zinkplatte ableiten, so dass an der betrachteten Oberflächenstelle die Dichtigkeit Null würde, so gestaltete sich die Elektricitätsvertheilung ebenso, wie wenn man eine solche Menge positiver Elektricität auf die vereinten Platten gebracht hätte, dass dadurch jene Stelle im Zink die Elektricitätsmenge $+(a - b)$ erhalten hätte. Dadurch würde die Dichtigkeit daselbst $-(a - b) + (a - b) = 0$ und auf der correspondirenden Stelle der Kupferplatte $+(a - b) + (a - b) = 2(a - b)$.

Könnte man daher an einem Elektroskop die Elektricität der Kupferplatte für sich untersuchen, so würde sie sich doppelt so stark erweisen, als wenn die Zinkplatte nicht abgeleitet wäre. Die Differenz der freien Spannungen zwischen Kupfer und Zink ($2[a - b] - 0$) ist wiederum dieselbe, wie vorher ($+ [a - b] - [- (a - b)]$).

Das Kupfer als das schwächer erregte Metall zeigt am Elektroskop hierbei dieselbe (positive) Elektricität, welche die Flüssigkeit im Tuch durch den Contact mit der stärker erregten Zinkplatte annimmt.

Ist allgemein bei Aufeinanderlegen von drei Platten von beliebiger Gestalt, Metall A , Flüssigkeit B , Metall C , das Potential der freien Elektricitäten auf der Oberfläche der Platten auf eine elektrische Masseneinheit im Inneren von A , B und C gleich V_a , V_b und V_c , sind die elektromotorischen Kräfte zwischen A und B , sowie B und C gleich $A | B$ und $B | C$, so ist:

$$A | B = V_b - V_a, \quad B | C = V_c - V_b,$$

also
$$V_c - V_a = A | B + B | C.$$

Legt man verschiedene Metallplatten mit verschiedenen Flüssigkeiten zusammen, so misst also die Potentialdifferenz $V_c - V_a$ in den beiden Endplatten die elektromotorische Kraft des Systems. Sind die Plattensysteme gleich gestaltet, so entspricht auch die Potentialdifferenz der Differenz der Dichtigkeiten der freien Elektricitäten an ähnlich gelegenen Stellen der Systeme, so dass, wenn wir die Endplatten derselben mit den aus gleichem Stoff bestehenden beiden Platten eines Condensators verbinden und dann die Verbindungsdrähte entfernen, die Ladungen des Condensators den elektromotorischen Kräften der Systeme proportional sind.

Sehr gut kann man diese Versuche mit dem §. 227 beschriebenen Apparat anstellen. Man kann dabei z. B. auf eine kreisförmige, an einer Stelle radial aufgeschlitzte Ebonitscheibe zwei etwa 60° umfassende, bis an den Schlitz gehende Papiersectoren legen, sie befeuchten und mittelst befeuchteter Papierstreifen mit einem aus einem Zink- und einem Kupferdraht gebildeten Bügel verbinden. Die über dem Schlitz schwebende elektrisirte Nadel zeigt durch ihre Ablenkung, dass das Papier am Zink positiv ist u. s. f. ¹⁾.

Durch directe Versuche kann man ohne besondere numerische 247 Bestimmungen nachweisen, dass die elektromotorische Erregung zwischen Metallen und Flüssigkeiten in keiner Weise gegen die Erregung der Metalle unter einander, wo letztere auch herrühren möge, verschwindet.

¹⁾ Brown, Phil. Mag. [5] 7, 109, 1879. Beibl. 3, 201. Aeltere Versuche, z. B. von Becquerel und von de la Rive (Traité d'électricité 2, 244), geben unrichtige Resultate, da bei ihnen immer noch Erregungen zwischen der ableitenden Hand und den Metallen zu den eigentlich zu bestimmenden Erregungen hinzutreten.

Legt ¹⁾ man auf eine auf ein Elektroskop geschraubte Platinplatte eine Glasplatte und darauf eine Zinkplatte, so wird bei Verbindung beider Metallplatten durch einen Platindraht das Platin stärker negativ, als wenn man es mit einer auf der Glasplatte ausgebreiteten Wasserschicht verbunden hätte, aber schwächer negativ, als eine an Stelle der Platinplatte mit dem Wasser verbundene Zinkplatte.

Es ist demnach die elektromotorische Kraft:

$$\text{Zn} | \text{Pt} > \text{Wasser} | \text{Pt}, \text{ aber } < \text{Wasser} | \text{Zn}.$$

Dies bestätigt sich auch, wenn man die auf das Elektroskop geschraubte Zinkplatte mittelst eines Platinstreifens mit der auf der Glasplatte ausgebreiteten Wasserschicht verbindet. Es subtrahiren sich hier die elektromotorischen Kräfte $\text{Zn} | \text{Pt} - \text{Wasser} | \text{Pt}$; doch ist erstere grösser, und das Zink ladet sich positiv.

Ganz entsprechend ²⁾ ladet sich eine durch einen Platindraht mit einer Zinkplatte verbundene Platinplatte negativ, bei Verbindung durch die Finger positiv, da die negative Erregung des Zinks durch die Feuchtigkeit der Hand grösser ist, als die negative Erregung des Platins durch die Feuchtigkeit, welche der ersteren entgegenwirkt. Die Elektricitätserregung zwischen den Metallen kann also durch das Hinzutreten von Feuchtigkeit zum Zink sogar umgekehrt werden.

Auch ein anderes Beispiel zeigt dies. Auf die Goldplatte seines Condensators brachte Péclet ³⁾ eine lackirte Zinkplatte. Wurden beide durch einen Metallbogen verbunden, so ergab der Ausschlag des Elektroskopes beim Abheben der Platten die elektromotorische Erregung $\text{Au} | \text{Zn} = - 3$. Wurden aber beide Platten mit den Händen berührt, also ihre Verbindung durch die Feuchtigkeit F des Körpers hergestellt, so lud sich das Elektroskop durch die Summe der elektromotorischen Kräfte:

$$\text{Au} | F + F | \text{Zn} = + 20.$$

Da die elektromotorische Wirkung der Feuchtigkeit auf das Gold sehr gering im Verhältniss zu der auf das Zink anzunehmen ist, so ist die positive Ladung des Elektroskopes überwiegend durch letztere bedingt, und es würde sich annähernd $\text{Au} | \text{Zn} : F | \text{Zn} = - 3 : + 20$ verhalten.

Wurden analog zwei lackirte, ebenso grosse Zink- und Kupferplatten mit den Fingern oder mittelst eines Metalldrahtes verbunden und sodann ihre Elektricitäten auf die Goldplatten eines Condensators übertragen, so waren die Erregungen: $\text{Cu} | \text{Zn} = - 8$, $\text{Cu} | F + F | \text{Zn} = + 55$. Zinn-, Blei-, Eisen- und Wismuthplatten gaben analoge Resultate.

Es ist hiernach bei den Fundamentalversuchen, wie schon früher erwähnt, die Dazwischenkunft feuchter Leiter, z. B. der Finger, des feuchten Papiers, durchaus nicht zu vernachlässigen.

¹⁾ Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 42, 7, 1842. — ²⁾ E. Becquerel, Compt. rend. 22, 677, 1846. — ³⁾ Péclet, Ann. de Chim. et Phys. [3] 2, 244, 1841.

3b. Galvanischer Strom in einem Kreise von zwei Metallen und einer Flüssigkeit.

Das Gesetz der Spannungsreihe zwischen den Metallen besagt, dass 248 bei Aneinanderlagerung einer Reihe von Metallen A, B, C, D die Differenz der Potentiale der freien Elektricitäten auf einen Punkt im Inneren ihrer Endglieder ebenso gross ist, wie die Differenzen der Potentiale auf das Innere der unmittelbar an einander gelegten Endglieder. Ist also z. B. durch irgend ein Mittel das Potential im Inneren des Metalles A gleich V_a gemacht, und legen wir auf dasselbe der Reihe nach die Metalle B, C, D , in welchen die Potentiale der freien Elektricitäten gleich V_b, V_c, V_d sind, so wird, wenn auf das Metall D nochmals ein zweites Stück des Metalles A gelegt wird, in diesem wiederum das Potential gleich V_a . Die elektromotorischen Kräfte zwischen den Metallen sind dann der Reihe nach:

$$\begin{aligned} A | B &= V_b - V_a \\ B | C &= V_c - V_b \\ C | D &= V_d - V_c \\ D | A &= V_a - V_d. \end{aligned}$$

Bei der Addition ist die Summe der elektromotorischen Kräfte $A | B + B | C + C | D + D | A = 0$ ¹⁾.

Bringen wir also die die Metallreihe beginnenden und schliessenden beiden Metallstücke A mit einander in Contact, so kann durch die Contactstelle keine dauernde Strömung von Elektricität stattfinden. — Wie die Metalle verhalten sich die anderen Körper der Spannungsreihe.

Fassen wir, wie schon früher, die elektrischen Scheidungskräfte zwischen den Metallen als ungleiche Anziehungen ihrer Massen gegen die eine oder andere Elektricität auf, so können solche Anziehungen eben auch nur eine statische Vertheilung, einen Gleichgewichtszustand der Elektricitäten in einem geschlossenen Metallkreise hervorrufen. Flösse ein dauernder Elektricitätsstrom in dem Kreise, so würde dadurch in den metallischen Leitern selbst Wärme erzeugt, die höchstens durch eine Erkältung an den Contactstellen der Metalle aufgehoben würde. Es würde jedenfalls eine ungleiche Wärmevertheilung hervorgerufen; auch könnte durch den Strom ohne irgend eine Zufuhr von aussen dauernd eine elektromagnetische Bewegungsmaschine getrieben und so eine Arbeit geleistet werden, was unmöglich ist, da bei fester Verbindung der Metalle, etwa durch Löthung, auch an den Contactstellen keine Veränderungen mehr stattfinden können, die diese Arbeit compensirten.

¹⁾ Vgl. Kirchhoff, Pogg. Ann. 78, 506, 1849.

In einem geschlossenen Kreise von Körpern, welche der Spannungsreihe angehören, ist also die Bildung einer dauernden Elektricitätsströmung nicht möglich.

249 Denken wir uns ferner zwei Metalle, wie einen Zink- und einen Kupferstab, mit ihren einen Enden verlöthet, ihre freien Enden aber durch einen dritten Körper verbunden, der gegen beide Metalle nicht elektromotorisch wirkte, sondern nur die auf ihren Oberflächen angesammelten entgegengesetzten Elektricitäten leitete, so dass sie sich in ihm ausgleichen, so würde die elektrische Scheidungskraft immer wieder die frühere Spannungsdifferenz herstellen und so ein dauernder Elektricitätsstrom in dem Kreise auftreten, der ohne jeden Ersatz eine Arbeit leisten könnte, was wiederum unmöglich ist. — Demnach kann es keinen Körper geben, der ohne elektromotorische Thätigkeit gegen die anderen Körper nur die Elektricität leitet; alle Körper, die, wie die Metalle, in ihrer inneren Constitution unveränderlich sind, müssen entweder der Spannungsreihe angehören, oder sie müssen vollkommene Nichtleiter der Elektricität sein. Indess dürften sich solche Körper kaum vorfinden. Oder aber, diese Körper dürften überhaupt direct nicht gegen einander elektromotorisch wirksam sein, die beobachteten Erscheinungen müssten auf secundären Ursachen beruhen.

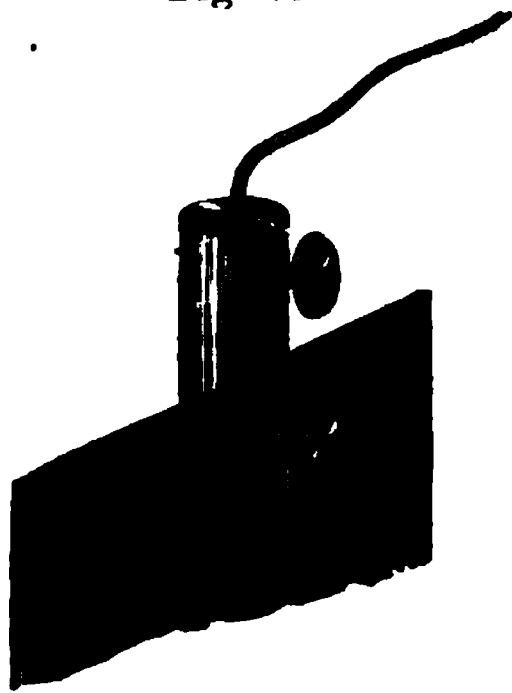
250 Senken wir endlich eine Zink- und eine Kupferplatte in eine Flüssigkeit ein, welche eine sogenannte binäre Verbindung enthält, die also in zwei chemisch verschiedene Bestandtheile zerfallen kann, die sich völlig sättigen, z. B. in verdünnte Chlorwasserstoffsäure ($H + Cl$) u. s. f., so ladet sich das Zink negativ, das Kupfer positiv. Bei Verbindung der Metalle gleichen sich diese Elektricitäten durch die Contactstelle hindurch aus, durch welche also ein Strom positiver Elektricität vom Kupfer zum Zink fliesst. Da auch die beim Contact letzterer Metalle auftretende elektrische Scheidungskraft, wenn sie überhaupt existirt, die positive Elektricität im gleichen Sinne fortführt, so heben sich die Wirkungen der elektrischen Scheidungskräfte nicht auf, wie in einem geschlossenen Metallkreise. Es entsteht also ein dauernder Strom von positiver Elektricität, der in dem geschlossenen Kreise vom Kupfer durch seine Contactstelle mit dem Zink zu letzterem und vom Zink durch die Flüssigkeit zum Kupfer fliesst. Wir werden erst im zweiten Bande darauf zurückkommen, inwiefern wirklich die einzelnen, in der Schliessung vorhandenen elektrischen Scheidungskräfte und namentlich auch, ob die an den Contactstellen der Metalle an der Bildung dieses Stromes theilnehmen. — Eine Combination von Leitern, welche einen solchen „galvanischen Strom“ liefert, nennen wir ein galvanisches Element, oder eine galvanische Kette.

Die Metallplatten in der Kette nennt man häufig Erregerplatten, oder auch Metallelektroden des Elementes, wie überhaupt Leiter,

welche den Uebergang der Elektricität zu einem zwischen sie gebrachten Körper vermitteln, als Elektroden bezeichnet werden.

Verbindet man die Kupfer- und die Zinkplatte, statt durch einen Kupferdraht, durch einen Draht von einem anderen Metall M, so ent-

Fig. 79.



steht hierbei keine neue Elektrizitätsquelle im Schliessungskreise, da die elektromotorische Kraft $\text{Cu} | \text{M} + \text{M} | \text{Zn} = \text{Cu} | \text{Zn}$ ist. Man kann daher an den Metallplatten kupferne Schrauben, sogenannte Klemmschrauben, Fig. 79, befestigen und dieselben durch Drähte von beliebigem Stoffe verbinden, ohne die Richtung des entstehenden galvanischen Stromes zu ändern.

Senkt man zwei Metalldrähte oder Platten von Zink und Kupfer in ein Glas voll schwach salzsaurem Wasser, statt zwischen die Metallplatten eine feuchte Tuchscheibe zu legen, und verbindet sie ausserhalb desselben, so kann sich wohl die Vertheilung der Elektricität auf der Oberfläche der Drähte ändern; die an jedem Punkte der einander berührenden Flächen der heterogenen Körper auftretenden elektrischen Scheidungskräfte und die Potentiale der freien Elektricitäten auf das Innere der Körper bleiben aber dieselben. Die Richtung des Stromes wird also hierdurch nicht geändert.

Wendet man statt des Kupfers und Zinks andere Metalle, statt der Salzsäure andere Flüssigkeiten, z. B. verdünnte Schwefelsäure u. s. f., an, so giebt unter sonst gleichen Verhältnissen die Richtung und Stärke des erhaltenen galvanischen Stromes ein Maass für die Summe der elektromotorischen Kräfte in dem Schliessungskreise der drei Körper.

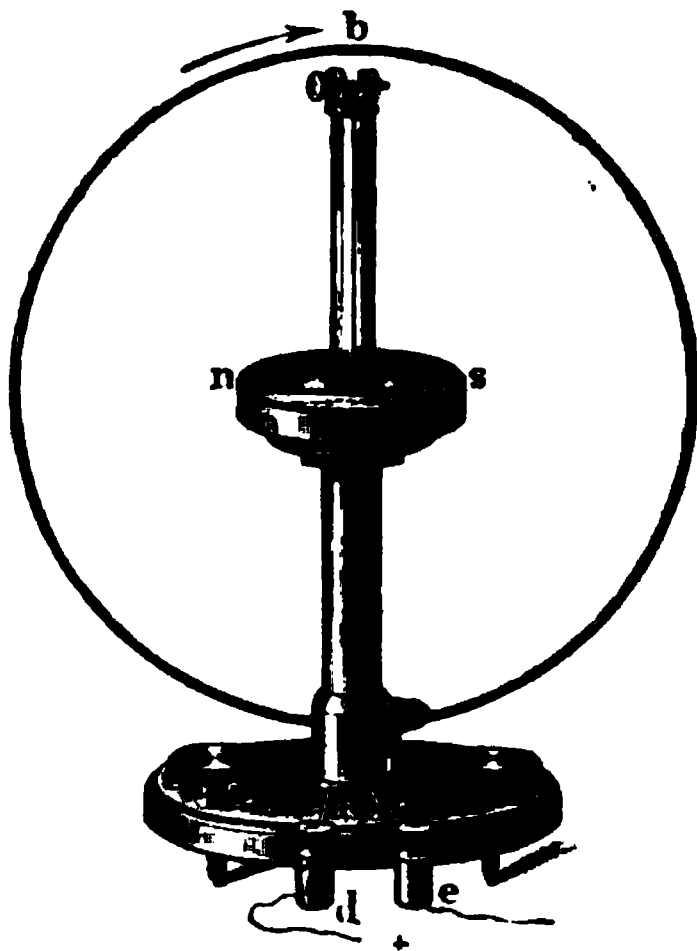
Die Wirkungen des galvanischen Stromes sind dieselben, wie die 251 des elektrischen Stromes der Elektrisirmaschine. Die vorzüglichsten, durch welche wir seine Stärke und Richtung messen können, sind in kurzen Zügen die folgenden.

1. Thermische Wirkungen. Nimmt man die in einer Flüssigkeit, z. B. verdünnter Schwefelsäure, stehenden Metallplatten, z. B. von Kupfer und Zink, oder in Chromsäurelösung befindlichen von Gaskohle und Zink, gehörig gross und verbindet sie durch einen recht dünnen Platindraht, so erwärmt er sich bis zum Glühen.

2. Chemische Wirkungen. Verbindet man die beiden Platten mit zwei Kupferdrähten, an welche Platinplatten angelöthet sind, die in schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser tauchen, so zersetzt es sich in seine Bestandtheile. An der mit der Kupfer (Kohlen-)platte verbundenen Platinplatte, durch welche die positive Elektricität in das Wasser eintritt, „an der positiven Elektrode“, erscheint Sauerstoffgas und Schwefelsäure, an der mit der Zinkplatte verbundenen negativen Wasserstoffgas. —

Ebenso zersetzt sich das saure Wasser zwischen den Metallplatten des Elementes. Sauerstoff und Schwefelsäure (SO_4) scheiden sich an der Zinkplatte aus, also wiederum da, wo die positive Elektrizität in das Wasser eintritt; sie verbinden sich aber sogleich mit dem Zink zu Zinksulfat, welches sich in dem umgebenden Wasser löst. An der Kupfer (Kohlen-) platte scheidet sich Wasserstoff ab, der sich event. in der Chromsäurelösung oxydirt. Hierbei können auch die Metalle ausserhalb der Flüssigkeit direct verbunden sein. — Fügt man andere Stoffe, z. B. eine mit Stärkekleister gemischte Lösung von Jodkalium zwischen die Platinplatten, so erscheint an der positiven Elektrode Jod, welches man an der Bläuung der Lösung erkennt. Man kann hierdurch die jedesmalige Richtung des Stromes feststellen. — Seine Stärke messen wir, indem wir die Quantität Sauerstoff und Wasserstoff bestimmen, welche er in einer Zeiteinheit, z. B. einer Minute, aus schwach schwefelsaurem Wasser abscheidet. Wir setzen die auf diese Weise in der Zeit-

Fig. 80.



einheit erhaltene Menge Knallgas proportional der Stärke oder Intensität des galvanischen Stromes.

3. Magnetische Wirkungen.

Leitet man den (Kupfer-) Draht, durch welchen die beiden Metallplatten des galvanischen Elementes verbunden sind, im Kreise um eine frei schwebende Magnetnadel, so dass die Ebene des Kreises in die Ebene des magnetischen Meridians fällt, so wird die Magnetnadel aus ihrer Ruhelage abgelenkt. Ist z. B. im beistehend gezeichneten Apparat, Fig. 80, *abc* der kreisförmige Kupferdraht, welcher mit der Zink- und Kupferplatte des Elementes durch die Klemmschrauben *d* und *e* verbunden ist, *ns* die darin an

einem Coconfaden schwebende Magnetnadel, so durchfließt der Strom der positiven Elektrizität den Draht in der Richtung des Pfeiles. Der nach Norden weisende Pol der Magnetnadel weicht dann aus der Ebene des Papiers nach hinten hin aus. Geht der Strom in entgegengesetzter Richtung, so weicht der Nordpol nach vorn hin aus. Der Winkel, um den die Magnetnadel abgelenkt wird, lässt sich an einem unter ihr befindlichen Kreise ablesen. Die Kraft, mit welcher diese Ablenkung geschieht, ist der Intensität des galvanischen Stromes direct proportional. Spätere Deductionen werden beweisen, dass diese Kraft, also auch die Stromstärke, der Tangente des Ablenkungswinkels der Magnetnadel entspricht. Der eben beschriebene Apparat hat deshalb den Namen Tangentenbusssole erhalten.

Bedient man sich statt der Tangentenbussole eines Galvanometers (§. 37), so ist die durch den galvanischen Strom bewirkte Ablenkung der Doppelnadel viel grösser. Die Richtung der Ablenkung ist die gleiche, wie wenn nur ein kreisförmiger Strom auf die in der Mitte der Windungen schwebende Nadel einwirkte.

4. Physiologische Wirkungen. a) Legt man die mit den Erregerplatten verbundenen Platinplatten auf und unter die Zunge, so bemerkt man einen sauren oder alkalischen Geschmack, je nachdem der Strom der positiven Elektrizität durch die Zunge von oben nach unten oder umgekehrt fliesst. Man kann ihn auch erhalten, wenn man z. B. einen Kupfer- oder Silberstreifen unter, einen Zink- oder Bleistreifen auf die Zunge oder umgekehrt legt und beide vor derselben mit einander berührt. Die feuchte Zunge ersetzt dann die auf die Metalle elektromotorisch wirkende Flüssigkeit. Dieser eigenthümliche Geschmack ist schon im Jahre 1760 von Sulzer¹⁾ beobachtet worden.

b) Berührt man zwei Punkte eines mit dem Muskel verbundenen frei gelegten Nerven, am besten des Hüftnerven (*N. ischiadicus*) des Frosches, mit zwei Platin- oder Kupferdrähten, die an die Erregerplatten eines Elementes angeschraubt sind, so zuckt im Moment der Berührung oder des Aufhebens derselben der Muskel. — Man braucht den Nerv an den beiden Punkten auch nur mit zwei heterogenen Metalldrähten, z. B. von Zink und Kupfer, zu berühren und dieselben oberhalb in Contact zu bringen, um dasselbe Resultat zu erhalten. Der feuchte Nerv bildet dann selbst die elektromotorische Flüssigkeit. — Mit gleichem Erfolge kann man auch nur einen Punkt des Nerven und einen Punkt des Muskels mit den Leitungsdrähten des stromerzeugenden Elementes oder mit zwei einander berührenden heterogenen Metallstäben verbinden.

Galvani, welcher schon früher, im Jahre 1790, bei der Entladung des Conductors einer Elektrisirmaschine das Zucken eines in der Nähe befindlichen Froschschenkels durch den Rückschlag beobachtet hatte (§. 17), bemerkte zuerst, als er einen Froschschenkel mittelst eines kupfernen Hakens an einem eisernen Gitter aufhängte, dass derselbe jedesmal zuckte, wenn sein unteres Ende mit dem eisernen Gitter in Berührung kam. Durch Wiederholung der Versuche unter verschiedenen Umständen überzeugte sich Galvani, dass hierbei die Luftelektrizität keine Rolle spielte, und schrieb das Zucken des Frosches einer animalischen Elektrizität zu, indem der Nerv positive, der Muskel negative Elektrizität enthielte, die sich durch die berührenden Metalle ausglich.

Diese Erklärung wurde von Galvani und seinen Schülern (Aldini und Anderen) mit mannigfachen Abänderungen eifrig verfochten. Schon Reil²⁾ suchte indess im Gegensatz hierzu die Ursache der Erscheinung im Contact der Metalle oder eines Metalles mit einer Flüssigkeit; wie

¹⁾ Sulzer, Histoire de l'académie de Berlin 1754, p. 356. — ²⁾ Reil, Gren. J. 6, 411, 1792.

Die Amalgame von Zink und Zinn stehen zum Theil oberhalb des Zinks, und zwar der Reihe nach:

+	1 Zink	1 Blei	2 Quecksilber	2 Zink	1 Quecksilber
	1 Zink	1 Zinn	3 Quecksilber	1 Zink	1 Quecksilber
	1 Zink	1 Blei	2 Quecksilber	— Zink	
	1 Zink	1 Zinn	2 Quecksilber		

Schnellloth steht zwischen Zink und Blei u. s. w.

Manchmal ändern schon sehr kleine Mengen eines beigemischten Metalles die Stellung eines anderen. So stellt sich durch eine Spur von Zinn das Quecksilber zwischen Zink und Blei.

Wir übergehen die vielen, in ähnlicher Art gemachten Bestimmungen, da bei ihnen die Natur des flüssigen Leiters nicht völlig definirt ist, ebenso die Angaben, welche auf den Geschmacksempfindungen beim Armiren der Zunge mit zwei Metallen beruhen.

- 255 Viel sicherer sind die Bestimmungen, welche man mittelst des Elektroskopes erhält, oder wenn man die in die Flüssigkeit eingetauchten Metalle mit den Enden des Drahtes eines Galvanometers verbindet und aus der Ablenkung der Magnetnadel die Richtung des Stromes bestimmt. Wir werden später im Zusammenhange die verschiedenen Spannungsreihen mittheilen und führen hier nur beispielweise an, dass z. B. nach Poggen-
dorff¹⁾ in verdünnter Schwefelsäure die Spannungsreihe ist:

Amalgam, Zink, Zink, Cadmium, Eisen, Zinn, Blei, Aluminium, Nickel, Antimon, Wismuth, Kupfer, Silber, Platin.

- 256 Senkt man in einen länglichen Trog *AB* (Fig. 82) von Glas oder Porcellan, der mit einer beliebigen elektrolysirbaren Flüssigkeit, z. B.

Fig. 82.

schwefelsäurehaltigem Wasser, gefüllt ist, zwei Platten, *Z*, *K*, von verschiedenem Metall, z. B. von Zink und Kupfer, und verbindet sie mit den Enden des Galvanometers, so ist der anfängliche Ausschlag seiner Magnetnadel, ehe chemische Veränderungen die Stärke der elektrischen Erregung geändert haben, ein Maass für die Summe der „primären“ elektromotorischen Kräfte im Schliessungskreise.

Stellt man vor dem Schliessen des Kreises durch das Galvanometer zwischen die Zink- und Kupferplatte in die Flüssigkeit eine dritte dünne Platte *P* von einem beliebigen anderen Metall, z. B. Platin, so erhält man beim Schliessen denselben anfänglichen Ausschlag am Galvanometer.

An die Stelle der elektromotorischen Kraft von Zink und Kupfer in der Flüssigkeit ist nun aber die Summe der elektromotorischen Kräfte

¹⁾ Poggenдорff, Pogg. Ann. 50, 263, 1840.

von Zink und Platin und von Platin und Kupfer getreten. Da der Weg der Elektricitäten durch die Einschiebung der Platinplatte nicht merklich geändert ist, so können wir aus der Gleichheit der Galvanometerangaben in beiden Fällen schliessen, dass die elektromotorische Kraft von Zink und Kupfer in der Flüssigkeit gleich ist der von Zink und Platin plus der von Platin und Kupfer in derselben. Es entspräche dies der von Volta aufgestellten Theorie der Elektrizitätserregung zwischen den Metallen für sich. Man spricht das Resultat, welches für alle beliebigen Flüssigkeiten und Metalle gilt, aus, indem man sagt:

Die Metalle folgen bei ihrer elektromotorischen Erregung mit Flüssigkeiten dem Gesetz der Spannungsreihe. Man bezeichnet dieses Gesetz auch mit dem Namen des elektromotorischen Gesetzes.

Wir werden für dasselbe noch später experimentelle Beweise beibringen, wie sie namentlich von Poggendorff gegeben sind.

Schreibt man indess die Summe der in beiden Fällen im Schliessungskreise auftretenden elektromotorischen Kräfte vollständig in einer Formel aus, so ist dieselbe im ersten Falle ohne die Einschaltung der Platinplatte:

$$\text{Zn} \mid \text{F} + \text{F} \mid \text{Cu} + \text{Cu} \mid \text{Zn} \text{I}$$

im anderen:

$$\text{Zn} \mid \text{F} + \text{F} \mid \text{Pt} + \text{Pt} \mid \text{F} + \text{F} \mid \text{Cu} + \text{Cu} \mid \text{Zn}, . . . \text{II}$$

wo das Zeichen F die Flüssigkeit, z. B. Wasser, bezeichnet.

Da die beiden elektrischen Scheidungskräfte $\text{F} \mid \text{Pt}$ und $\text{Pt} \mid \text{F}$ zu beiden Seiten der eingesenkten Platinplatte die gleichen Elektricitäten nach entgegengesetzten Seiten hin vertheilen, so können sie zusammen zur Verstärkung oder Schwächung des gesammten Stromes der Elektrizität im Schliessungskreise nichts beitragen; sie heben sich auf, so dass wir in der Formel II statt $\text{Pt} \mid \text{F}$ auch $-\text{F} \mid \text{Pt}$ setzen könnten. Sie ist dann mit der Formel I identisch. — Die Richtigkeit des durch das Experiment gefundenen Resultates folgt also a priori. Es liefert einen Beweis dafür, dass die in einem geschlossenen Kreise von Metallen und einer Flüssigkeit auftretende elektrische Scheidungskraft auch wirklich die algebraische Summe der einzelnen an den Berührungsstellen der heterogenen Körper auftretenden Kräfte ist, und sich dieselben gegenseitig nicht stören.

Sind die elektromotorischen Kräfte E_{ac} , E_{bc} , einer Reihe von Me- 257
tallen a , b bestimmt, wenn sie gleichzeitig mit einem Metall c in eine Flüssigkeit f getaucht und mit diesem durch eine metallische Schliessung verbunden sind, so ist dadurch bekannt:

$$E_{ac} = c \mid a + a \mid f + f \mid c, \quad E_{bc} = c \mid b + b \mid f + f \mid c.$$

Subtrahirt man beide Gleichungen von einander, so erhält man:

$$c \mid a - c \mid b + a \mid f - b \mid f = E_{ac} - E_{bc}.$$

Wenn wir den elektromotorischen Kräften ein Vorzeichen beilegen, welches die Elektrizität angiebt, die der erste der einander berührenden Körper erhält, so ist $c | b = - b | c$ und $b | f = - f | b$. So schreibt sich die Gleichung:

$$b | c + c | a + a | f + f | b = E_{ac} - E_{bc}.$$

Nach dem Volta'schen Spannungsgesetz ist aber $b | c + c | a = b | a$, also lautet die Gleichung:

$$b | a + a | f + f | b = E_{ac} - E_{bc} = E_{ab}.$$

Dieser Werth E_{ab} ist aber die elektromotorische Kraft beim Eintauchen der Metalle a und b in die Lösung f .

Hat man also die elektromotorischen Kräfte E_{ac} , E_{bc} u. s. f. verschiedener Metalle, a, b, \dots , gegen ein anderes, c , in einer Flüssigkeit f bestimmt, so erhält man die elektromotorische Kraft E_{ab} zweier dieser Metalle in derselben Flüssigkeit, wenn man ihre elektromotorischen Kräfte gegen das Metall c von einander subtrahirt.

258 Wir legen zwischen drei verticale Glasstäbe, welche auf einem Brett aufgestellt sind (Fig. 83), eine mit Wasser befeuchtete, mit dem Erd-

Fig. 83.

boden durch einen feuchten Faden verbundene Tuchscheibe W_0 , auf diese eine Zinkplatte Z_I , darauf eine Kupferplatte K_I , dann wieder eine Tuchscheibe W_I , eine Zinkplatte Z_{II} , eine Kupferplatte K_{II} u. s. f.

Es sei das Potential der freien Elektrizitäten in der unteren Tuchscheibe gleich Null. Sind die elektromotorischen Kräfte zwischen Zink und Wasser, Kupfer und Zink, Kupfer und Wasser bezw. $- E_{ZW}$, $- E_{ZK}$, $+ E_{KW}$, wo die Vorzeichen die elektrische Ladung des zuerst genannten Körpers angeben und eventuell, wenn keine Elektricitäts-erregung beim Metallcontact eintreten sollte, $E_{ZK} = 0$ ist, so wird das Potential der frei über die

Oberfläche der Platten verbreiteten Elektricitäten auf die Elektricitätsmenge Eins im Inneren der zweiten Tuchscheibe:

$$E_I = - E_{ZW} - E_{ZK} + E_{KW}.$$

Häuft man auf die Scheibe W_I noch einmal eine Zink-, Kupfer- und Tuchscheibe, so addiren sich die zwischen diesen stattfindenden Er-

regungen zu den ersten, und das Potential der Elektricität in der Tuchscheibe W_{II} und (durch Leitung) auch in den auf ihr liegenden Platten ist:

$$E_{II} = 2 E_I.$$

Bei Uebereinanderlagerung von n oder $2n$ Reihenfolgen derselben Scheiben erhalten die Tuchscheiben W_n und W_{2n} das Potential:

$$E_n = n E_I \text{ und } E_{2n} = 2n E_I.$$

Da hier jedesmal die negative Erregung des Zinks Z_n durch das Wasser W_{n-1} und des Kupfers K_n durch das Zink Z_n grösser ist, als die positive Erregung des Wassers W_n durch das Kupfer K_n , so sind die Ladungen E_I, E_n, E_{2n} negativ.

In einer solchen an dem einen Ende abgeleiteten Säule nimmt also das Potential der freien Elektricität am nicht abgeleiteten Ende mit der Anzahl der Elemente proportional zu, und die Differenz der Potentiale an den beiden Enden einer Säule von n Elementen ist die n -fache, wie die Differenz an den beiden Endplatten eines Elementes derselben.

In einem ähnlichen Verhältniss nimmt die Dichtigkeit der freien Elektricität auf der Oberfläche der einzelnen Elemente von dem unteren Element der Säule an zu. Wäre die Säule aus sehr vielen gleichen Elementen aufgebaut, so würde, abgesehen von dem freien Ende der Säule, die Zunahme der Dichtigkeit nahezu dem Gesetz einer geraden Linie entsprechen, denn dann wäre die Dichtigkeit von jedem dem Ende nicht zu nahe liegenden Element als Anfangspunkt aus nach demselben Verhältniss nach beiden Seiten hin vertheilt, nur dass die Dichtigkeiten alle in demselben Maasse grösser oder kleiner wären, als man von dem unteren Endpunkte der Säule aufstiege. In demselben Maasse würden auch die Potentiale steigen, wie es die Theorie verlangt. Bei Säulen aus verschiedenen Elementenzahlen wird endlich die Dichtigkeit der freien Elektricität an dem isolirten Ende nahezu der Zahl der Elemente proportional sein.

Man kann dieses Ergebniss durch das Experiment prüfen.

Man giebt z. B. der 10ten, 20sten u. s. w. Kupferplatte der unterhalb mit der Erde verbundenen Säule einen kleinen seitlichen Fortsatz, an den man die Kugel eines Elektroskops anlegt. Auch schon ohne condensirende Vorrichtung erhält man einen Ausschlag der Goldblättchen, der mit der Anzahl der unter der abgeleiteten Platte befindlichen Elemente wächst.

Man kann auch an die einzelnen Platten ein an einem Glasstabe befestigtes Metallknöpfchen legen und an einem Elektroskop die darauf übergegangenen Quantitäten Elektricität prüfen. Man erhält so dasselbe Resultat.

Wären die Platten in umgekehrter Reihenfolge geschichtet worden, also auf die feuchte Scheibe W^0 erst eine Kupferscheibe K^I , auf diese die Zinkscheibe Z^I , dann die Tuchscheibe W^{II} , die Kupferscheibe K^{II} u. s. w., so wären die Potentiale der Elektricität in den feuchten Scheiben:

$$\begin{aligned} \text{in } W^I : E^I &= -E_{KW} + E_{ZK} + E_{ZW} \\ \text{„ } W^n : E^n &= nE^I \\ \text{„ } W^{2n} : E^{2n} &= 2nE^I. \end{aligned}$$

Dieses Potential ist das gleiche, wie bei dem früheren Aufbau der Säule von n Elementen, nur ist die Elektrizität die entgegengesetzte, positive, wie auch die Versuche direct zeigen.

Einen störenden Einfluss bei diesen Versuchen hat die Elektrizität der Erde, mit der sich die am einen Pol abgeleitete Säule ladet. Leitet man daher eine Säule abwechselnd an dem positiven und negativen Pol ab, so erscheint meist im ersten Falle der unabgeleitete (negative) Pol stärker geladen, als der positive Pol bei Ableitung des negativen ¹⁾.

Eine auf die beschriebene Art aufgebaute Säule von galvanischen Elementen bezeichnet man nach ihrem Entdecker Volta mit dem Namen der Volta'schen Säule ²⁾ und nennt ihre Enden ihre Pole.

259 Wir legen jetzt zwei entgegengesetzt aufgebaute Säulen von je n Plattenpaaren mit ihren abgeleiteten Tuchscheiben W_0 und W^0 in einem isolirten Stativ zusammen, indem wir z. B. das Brett, welches zum Aufbau der Säule dient, erst mit einer lackirten Glasplatte bedecken. Es kann sich hierdurch die Elektrizitätsvertheilung in beiden Säulen nicht ändern; ebenso wenig, wenn man die Ableitung der vereinten unelektrischen Scheiben W_0 und W^0 aufhebt. Die jetzt aus $2n$ Elementen bestehende Säule hat an ihrem unteren Ende das Potential $-nE$, an ihrem oberen das Potential $+nE$.

Dasselbe Resultat hätten wir erhalten, wenn wir direct an eine isolirte Tuchscheibe W_0^0 beiderseits eine Zink- und eine Kupferplatte gelegt hätten u. s. f. und nun die durch die elektromotorischen Kräfte an jeder Berührungsstelle erregten gleichen, aber entgegengesetzten und sich nach allen, zu beiden Seiten der Berührungsstelle liegenden Leitern verbreitenden Elektrizitäten addirt hätten.

Das Potential an jedem Pole einer isolirten Säule ist also nur die Hälfte von dem Potential an dem isolirten Pole einer am anderen Ende abgeleiteten, aus gleich viel Elementen bestehenden Säule. Die Differenz der Potentiale an beiden Polen der beiden Säulen ist aber die gleiche ($\pm nE$ und $2nE$). \approx

In einem ähnlichen Verhältnisse stehen auch die Dichtigkeiten der Elektrizitäten an den Enden der isolirten und einerseits abgeleiteten Säule. Verbindet man gleichzeitig die beiden Pole einer isolirten Säule mit den Knöpfen zweier gleicher Goldblattelektroskope, so zeigen beide einen gleichen, aber von entgegengesetzten Elektrizitäten herrührenden

¹⁾ Dellmann, Pollichia 20, 21, 43—52, 1863. Fortschritte d. Phys. 1863, S. 391. — ²⁾ Volta, Phil. Transact. 1800, p. 402. Gilb. Ann. 6, 340. Ann. de Chim. 40, 225. Gilb. Ann. 10, 389, 421, 1802.

Ausschlag, wie man durch Annähern einer geriebenen Siegellackstange an die Elektroskope zeigen kann.

Leitet man das eine Ende der Säule durch Berühren mit dem Finger ab, so fallen die Goldblättchen des daselbst befindlichen Elektroskopes zusammen, und die Goldblättchen des Elektroskopes am anderen Pole der Säule nehmen nahezu die doppelte Divergenz an.

Diese Resultate sind schon von Peltier¹⁾ bestätigt worden, indem 260 er die isolirten Pole einer aus 1 bis 10 Elementen auf einem Harzkuchen aufgebauten Säule (Corona di tazze) mit einem Condensator und diesen mit dem Elektrometer verband. Er fand die Abstossungskraft f der geladenen Theile desselben dem Quadrat, die Ladung desselben, d. h. das Potential direct proportional der Zahl der Elemente, z. B.:

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
f	15,6	61,0	144	253	393	536	734	1044	1349	1594
f/n^2	15,6	15,2	16,0	15,8	15,7	14,9	15,6	16,3	16,6	15,9

Auch Branly²⁾ bestätigte dieses Gesetz, indem er die Kugeln einer Drehwage mit Spiegelablesung mit dem positiven Pol einer am negativen Pol abgeleiteten Kupfer-Wasser-Zinksäule von 100 bis 250 Elementen verband. Endlich fand auch Angot³⁾ mittelst des Thomson-Branly'schen Elektrometers, dass eine längere Zeit isolirte Säule dem Elektrometer am einen Pol die halbe Ladung ertheilt, wie nach der Ableitung des anderen Pols.

Wollten wir die beiderseits isolirte Säule an ihren beiden Polen nicht 261 mit einem feuchten Leiter schliessen, so hätten wir der früheren Reihenfolge gemäss auf die obere negative Tuchscheibe noch eine Zinkplatte, unter die untere positive Tuchscheibe eine Kupferplatte zu legen. Es addiren sich dann die elektromotorischen Kräfte dieser beiden Platten mit dem feuchten Leiter zu den übrigen. Verbindet man diese beiden Endscheiben der Säule von Zink und Kupfer mittelst eines Drahtes, so bilden dieselben bei ihrem Contact mit der Flüssigkeit noch ein $2n + 1$ tes Element der Säule, welches seine Wirkung zu dem der anderen Elemente addirt. Durch den Verbindungsdraht circulirt dann ein Strom positiver Elektricität von der Kupfer- zur Zinkplatte, vom positiven (Kupfer) zum negativen (Zink) Pol der Säule, der sich nach Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten durch die elektromotorischen Kräfte in der Säule sogleich wieder erneuern muss. — Wie in einem einzelnen Element entsteht daher auch ein dem Strom im Leitungsdraht gleicher Strom positiver Elektricität in der Säule von ihrem Zinkende zum Kupferende.

¹⁾ Peltier, s. Notices sur la vie et les travaux de Peltier, p. 94. — ²⁾ Branly, Ann. de l'École Norm. 2, 201, 1873. — ³⁾ Angot, Ann. de l'École Norm. 3, 253, 1874.

Um die für die Stromesarbeit thätige elektromotorische Kraft der Säule zu erhalten, fällt in den Formeln des §. 261 das Glied E_{2x} fort; in den sonstigen Betrachtungen und Resultaten ist aber nichts geändert.

- 262** In früheren Zeiten, als man im Contact der Metalle die einzige, oder wenigstens die vorzüglichste Quelle der Elektricität suchte, und die elektrolysirbaren Flüssigkeiten mehr als Leiter, denn als Elektromotoren betrachtete, baute man die Säulen in folgender Ordnung auf:

Zink₁, Kupfer₁, feuchter Leiter₁, Zink₂, Kupfer₂,
 feuchter Leiter_{n-1}, Zink_n, Kupfer_n.

Hiernach würde an die Endplatten der von uns beschriebenen Säule noch je eine Platte vom heterogenen Metall gelegt sein, und entgegengesetzt unseren Feststellungen das Zinkende der Säule der positive, das Kupferende der negative Pol sein.

Verbindet man in einer derart gebauten Säule das Zinkende mit dem Kupferende durch einen Draht, so hat man an den Enden der Säule folgende Metallreihe:

Zink_n, Kupfer_n, Draht, Zink₁, Kupfer₁.

Da aber die Endglieder dieser Reihe Zink_n und Kupfer₁ sich mit Elektricitäten von derselben Spannung laden, mögen sie sich einander direct oder durch Zwischenschaltung anderer Metalle berühren, so sind die Endplatten Zink₁ und Kupfer_n überflüssig.

In früheren Zeiten ist durch diese doppelte Anordnung der Säule und dem entsprechende verschiedenartige Bezeichnung ihrer Pole viele Verwirrung entstanden¹⁾.

- 263** Bei der Untersuchung der Elektricität der Pole der aufgebauten Säule mittelst eines mit denselben verbundenen Elektroskops beobachtet man nur die frei an den Polen sich verbreitenden Elektricitäten, nicht aber die an den Berührungsstellen der einzelnen Platten der Säule angehäuften Elektricitätsmengen. Dass letztere viel bedeutender sind, als erstere, zeigt folgender Versuch von Fechner²⁾.

Legt man auf die oberste Zinkplatte Z einer nach der älteren Art aufgebauten Säule von 20 bis 50 Plattenpaaren Kupfer-Zink-Flüssigkeit ... Kupfer-Zink eine isolirte Kupferscheibe K flach auf, hebt sie ab und untersucht ihre Elektricität am Elektroskop, so erweist sie sich negativ, während sie doch, wenn sie nur durch Leitung die Elektricität des Poles der Säule angenommen hätte, positiv gewesen wäre. Bei der Trennung der Kupferplatte K von der Zinkplatte Z ist aber in ersterer die durch den Contact beider Scheiben an der Berührungsfläche verdichtete negative

¹⁾ Ritter, Gilb. Ann. 9, 212, 1801 u. Andere.
 S. 48. Pogg. Ann. 41, 236, 1837.

²⁾ Fechner, Lehrbuch,

Elektricität frei geworden, deren Quantität mithin bedeutender ist, als die frei über die Polfläche der Säule verbreitete positive Elektricität.

Hatte man die Zinkplatte *Z* nur mit einer kleinen Stelle der Kupferplatte *K* berührt, so war die Menge jener verdichteten Elektricität geringer, und die Kupferplatte konnte die positive Elektricität des Poles annehmen, wenn die freie positive Elektricität desselben die an der Berührungsstelle gebundene negative der Kupferplatte überwog. Wurde die berührende Fläche so klein gemacht, dass keine Elektricität wahrnehmbar war, so konnte daraus berechnet werden, dass die Dichtigkeit der an der Contactstelle des Zinks und Kupfers condensirten Elektricitätsmenge so gross war, wie die des isolirten Poles einer am anderen Pol abgeleiteten Säule von 689 (700) Plattenpaaren.

Werden Säulen von verschieden grossen Platten aufgebaut, so 264 müssen die Potentiale an den Polen derselben und, abgesehen von dem Einfluss des Randes der Platten, auch die Dichtigkeiten der Elektricitäten bei sonst gleichen Verhältnissen die gleichen sein. Dies fand Biot¹⁾ an drei mit Alaunlösung geladenen Säulen von je 16 Kupfer- und Zinkplatten bestätigt, deren Querschnitte im Verhältniss von 1 : 3,1 : 153,2 standen. Die Dichtigkeiten verhielten sich wie 1,18 : 1 : 1. Dasselbe Resultat erhielt Bohnenberger²⁾ an drei trockenen Säulen, deren Gold- und Silberpapierplatten 7 Linien Durchmesser bez. 3 und 36 Quadratzoll Oberfläche hatten. — Dagegen erneuert sich die an den Polen aufgehäuften Elektricität um so schneller nach dem Ableiten, je grösser die Platten sind. Auch dies fand Bohnenberger an seinen trockenen Säulen. Leitete er den einen Pol ab und verband den anderen mit einer Leydener Flasche, so erhielt sie in gleichen Zeiten Ladungen, welche sich proportional den Flächen der Platten verhielten. — Es ist ferner selbstverständlich, dass die Quantität Elektricität, welche im Ganzen auf den Polen aufgehäuft ist und die (abgesehen von der Elektricitätsanhäufung an den Rändern) dem Product aus der Oberfläche der Pole mit der daselbst statthabenden Dichtigkeit entspricht, dem Querschnitt der Säulen proportional sein muss. Man kann somit eine Säule von n fachem Querschnitt nahezu als aus n neben einander gestellten Säulen von einfachem Querschnitt bestehend betrachten, welche alle die gleiche, zusammen also die n fache Elektricitätsmenge, wie die einfache Säule, den gemeinsamen Polen zuführen.

Ferner ist, wie wir schon früher vorläufig erwähnt, das Potential an den Enden der Säule von der Grösse der Contactstelle der Metalle mit dem feuchten Leiter unabhängig, und ähnlich verhält sich innerhalb gewisser Grenzen bei ähnlich bleibender Gestalt die Dichtigkeit der

¹⁾ Biot, Ann. de Chim. 47, 5. Gilb. Ann. 18, 149, 1804 (auch Thénard u. Hachette, Journ. de l'école polyt. 11, 291). — ²⁾ Bohnenberger, Gilb. Ann. 53, 349, 1816.

Elektricität daselbst. — Als Biot zwei Säulen von gleich grossen Metallplatten aufbaute und zwischen die letzteren befirniste Pappringe legte, deren verschieden grosse Oeffnungen mit Alaunlösung getränkte Lämpchen aufnahmen, so waren die Ladungen des Condensators an den Polen, obgleich die Grösse der Lämpchen im Verhältniss von 9 zu 1 stand, fast gleich, nämlich 83,5 und 85. In gleicher Weise ist es nicht von Einfluss auf die Potentiale an den Polen der Säule, welche Gestalt man ihren Metallplatten und flüssigen Leitern giebt.

- 265 Wird eine Säule von der Elementenzahl n am einen Ende abgeleitet und ist die Potentialdifferenz jedes ihrer Elemente α , so ist das Potential am nicht abgeleiteten Pol $V_0 = n\alpha$. Wird die Säule daselbst mit einem Condensator verbunden, so ladet sich auch dieser mit demselben Potential¹⁾. Ist seine Capacität gleich C , so ist die in ihn eintretende Elektricitätsmenge

$$M_0 = n\alpha C = V_0 C, \quad 1)$$

indem eine gleiche, aber entgegengesetzte Elektricitätsmenge am anderen Pol der Säule zur Erde entweicht.

Ist die Säule isolirt, so möge bei Verbindung ihres einen Pols mit dem Condensator das Potential daselbst von $V = \frac{1}{2} n\alpha$ auf $V - v$ sinken. Die in den Condensator eingetretene Elektricitätsmenge ist dann $M = (V - v) C$. An jeder Contactstelle der heterogenen Leiter muss das Potential um den Werth v fallen. Nehmen wir die Säule als einen einfachen Leiter von der Capacität S , so verliert sie dabei die Elektricitätsmenge vS . Es muss somit sein

$$M = (V - v) C = v S,$$

$$\text{d. h.} \quad v = \frac{V C}{C + S}; \quad M = V \cdot \frac{C S}{C + S}$$

oder, da $V = \frac{1}{2} V_0 = \frac{1}{2} M_0 / C$ ist,

$$M = \frac{M_0}{2} \cdot \frac{S}{C + S}. \quad 2)$$

Eine einfache Betrachtung ergibt, dass wir die in dieser Art aufgefasste Capacität der Säule gleich der eines leitenden Cylinders von gleicher Gestalt ansehen können.

Das p te Element unter dem mit dem Condensator verbundenen Endelement hat das Potential

$$V - v - p\alpha = \frac{n\alpha}{2} \frac{S}{C + S} - p\alpha.$$

¹⁾ Mascart s. Angot, Mém. scient. de l'école normale [2] 3, 285 u. f., 1874; auch Compt. rend. 78, 1846, 1874.

Für das Element, für welches das Potential Null ist, ist daher die Zahl

$$p = \frac{n}{2} \frac{S}{C + S}. \quad 3)$$

Ist $C = 0$, d. h. ist die Säule nicht mit einem Condensator verbunden, so ist $p = \frac{1}{2}n$; das mittelste Element der Säule ist das neutrale; ist $C = \infty$, d. h. ist die Säule einerseits abgeleitet, so ist $p = 0$.

Wird ein Element der Säule zur völligen Entladung abgeleitet, so verhalten sich die beiden Theile derselben wie zwei getrennte, einseitig abgeleitete Säulen¹⁾.

Mittelst der §. 161 beschriebenen Methode bestimmte Angot²⁾ die 266 Capacität verschiedener Cylinder mit ebenen Grundflächen von 5 cm Radius und 5, 10, 20, 40 cm Höhe, einzeln oder auf einander geschichtet, sowie zweier Cylinder von 10 cm Radius und 10 cm Höhe, bzw. 5,5 cm Radius und 70 cm Höhe, welche aus Pappe geformt waren, die mit Stanniol bedeckt war. Annähernd lassen sich diese Capacitäten durch die empirische Formel

$$C = \frac{2r}{\pi} + \frac{0,2171 h}{\log \text{brigg} \left(4 + \frac{b}{r} \right)}$$

darstellen, wo h die Höhe, r der Radius ist.

Hierauf wurde der isolirte Pol einer am anderen Pol abgeleiteten Säule von gleichem Querschnitt mit den Cylindern und verschiedener Höhe (durch Einschaltung mehrerer gleicher Platten an Stelle von einer) mit dem Elektrometer, bzw. ausserdem mit einem Condensator verbunden und seine Ladung bestimmt. Wurde die Capacität der Säule gleich der eines gleich gestalteten Cylinders angenommen, so stimmte die Ladung mit der aus den Capacitäten der verbundenen Apparate berechneten.

Entsprechend fand Angot an einem Quadrantelektrometer, welches mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten Säule von 40 Elementen verbunden war, als dieselbe einmal mit Tuchscheiben aufgebaut war und eine Höhe von 24,9 cm, dann mit Papierscheiben und eine Höhe von 21,4 cm hatte, die Ausschläge 10,35 und 9,35.

Das neutrale Element wurde ebenfalls bestimmt, nachdem der untere Pol der Säule einen Moment mit der Erde verbunden und gleich darauf der obere mit einem Condensator vereint war. Durch Verbinden der einzelnen Elemente mit dem Elektrometer konnte man die Stelle der Säule aufsuchen, welche keine Ladung zeigte. Vor jedem Versuch musste

¹⁾ S. auch über die Vertheilung der Spannungen in der Säule Malavasi, Dissertation. Modena, Paolo Toschi, 1882. Beibl. 6, 946. — ²⁾ Angot, Ann. scient. de l'école normale [2] 3, 285 u. f., 1874. Compt. rend. 78, 1846, 1874.

die Säule an ihrem einen Pol mit der Erde verbunden werden. Die Beobachtung stimmte mit der Theorie.

Bei gleichem Verfahren erwies sich nach Ableitung des einen Pols der andere doppelt so stark geladen, als bei völliger Isolirung der Säule ¹⁾).

- 267 Dass die von der Säule entwickelten Elektricitäten mit den von der Elektrisirmaschine gelieferten identisch sind, geht schon aus dem Mitgetheilten hervor. Weitere Versuche zeigen, dass man mit denselben Leydener Flaschen laden, Lichtenbergische Figuren (s. d.) herstellen kann u. s. f. ²⁾).

- 268 Man hat an den Volta'schen Säulen verschiedene Abänderungen und Verbesserungen angebracht. Man hat die Säule durch Schrauben zusammengepresst ³⁾ und die heterogenen Metallplatten zusammengelöthet ⁴⁾ oder die Kupferplatten auf einer Seite verzinkt ⁵⁾, damit sich beide Metalle innig berührten. Um das Abfließen der Flüssigkeit über den Rand der Metallplatten zu vermeiden, wodurch sich die Elektricitäten in den einzelnen Theilen der Säule ausgleichen, gab man den Scheiben aus dem einen Metall einen erhabenen Rand und legte die anderen Scheiben hinein, oder man baute die Säule horizontal auf zwei Glasstäben auf, welche zwischen zwei Brettern in horizontaler Lage befestigt waren ⁶⁾.

Häufig geben dabei die Säulen, wenn die feuchten Scheiben in ihnen allmählich trocknen, stärkere Elektricitätsanhäufung an den Polen, als kurz nach ihrer Aufschichtung. Dies kommt hauptsächlich von dem Verdunsten der über die Ränder der Metallplatten gelaufenen Flüssigkeitsschichten.

Man baute solche Säulen in grossem Maassstabe, bis zur Anwendung von 2000 Kupfer-Zinkplatten auf.

Statt der nach dem Vorgang Ritter's ⁷⁾ jetzt allgemein angewandten Kupferplatten benutzte man früher die kostbareren Metalle Silber ⁸⁾, Gold ⁹⁾ (Münzen) und auch Zinnfolie ¹⁰⁾. Später baute man Säulen einerseits aus Zinkplatten und andererseits Platten aus $\frac{2}{3}$ Blei und $\frac{1}{3}$ An-

¹⁾ Aeltere Theorien vergleiche Fechner, Pogg. Ann. 44, 44, 1828. Jäger, Gilb. Ann. 13, 401, 1803. — ²⁾ Vergleiche Ritter, Gilb. Ann. 8, 385, 1801. Cruickshank, Nichols. Journ. 4, 241. Gilb. Ann. 7, 195, 101. Bourguet, Gilb. Ann. 7, 493, 1801. Boeckmann, Gilb. Ann. 8, 150, 1801. Volta, Gilb. Ann. 13, 257, 1803. Ritter, ibid. S. 68, u. A. — ³⁾ Schimming und Gilbert, Gilb. Ann. 7, 157, 1801. — ⁴⁾ Sternberg, Gilb. Ann. 11, 132, 1802. — ⁵⁾ Brugnatelli, Annali di Chimica 20, 143. — ⁶⁾ Haldane, Gilb. Ann. 7, 191, 1801. Parrot, Gilb. Ann. 9, 387, 1801. Spätere Einrichtungen, die im Princip von den älteren nicht abweichen, von Bischoff, Pfaff, Pohl u. A. — ⁷⁾ Ritter, Gilb. Ann. 7, 373, 1801. — ⁸⁾ Volta selbst, Nicholson und Cruickshank, Nichols. J. 4, 179; 5, 80 u. 239; Gilb. Ann. 9, 353, 1801 u. A. — ⁹⁾ Erman, Hellvich. Bourguet, Gilb. Ann. 7, 485, 1801. — ¹⁰⁾ Haldane, Nichols. Journ. 4, 241; Gilb. Ann. 7, 190, 1801.

timon¹⁾, Messing, Wasserblei²⁾ oder Holzkoble³⁾; oder man bestrich auch wohl die den Kupferplatten zugekehrte Seite der feuchten Pappscheiben mit Graphit⁴⁾. Man baute die Säulen aus Platten von Silber und Wasserblei, Messing und Zinn-Zinklegierungen; aus Scheiben, die aus einem gebrannten Teig von Stärkekleister und Holzkohle geschnitten waren, und Legierungen aus gleichen Mengen Zink und Zinn⁵⁾; aus Eisenplatten⁶⁾, die auf einer Seite verzinkt waren u. s. f. — Endlich baute man, jedoch ohne Erfolg, Säulen aus Magnetstäben, zwischen deren ungleichnamige Pole man mit Salzwasser getränkte Pappscheiben legte⁷⁾. Wenn Ritter⁸⁾ hierbei elektrische Erregungen erhielt, so lag dies an Ungleichheiten des Stahles.

Auch die Flüssigkeit in der Säule änderte man vielfach ab. Man wandte verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure, Salmiaklösung, Lösung von Kochsalz an, ohne dass sich die Richtung der elektrischen Vertheilung änderte. Nur die Grösse der Ladung der beiden Endplatten wird hierbei verschieden. 269

Biot⁹⁾ setzte, um dies zu prüfen, auf die oberste Platte seiner vertical aufgebauten Säulen von je 20 gleich grossen Zink-Kupferplattenpaaren und Tuchscheiben, die mit verschiedenen Flüssigkeiten getränkt waren, ein kleines mit Quecksilber gefülltes eisernes Gefäss und verband es durch einen an einem isolirten Griff befindlichen Draht mit der oberen Platte eines fest aufgestellten Condensators, dessen untere Platte abgeleitet war. Nach Entfernung des Drahtes wurde die obere Condensatorplatte abgehoben, ihre Elektrizität an die isolirte Metallkugel einer Coulomb'schen Drehwage übertragen und die Ladung durch den Drehungswinkel gemessen, um den der bewegliche Hebelarm der Wage auswich. Als Biot die Tuchscheiben mit Sodalösung, gewöhnlichem Wasser, Alaunlösung tränkte, erhielt er die Ausschläge 70°, 77°, 81½°, mit reinem Wasser und Kleister 75,4 und 56,40. — Nahe gleiche Ausschläge gaben Säulen mit concentrirter Lösung von Salpeter, salpetersaurem Zink, Soda, Pottasche oder mit Wasser, Lösung von Kochsalz, Salmiak, chlorsaurem Kali. Diese Gleichheit ist dadurch bedingt, dass in allen hier gebrauchten Combinationen die Summen der elektromotorischen Kräfte nicht sehr verschieden sind.

In einzelnen Fällen, wenn man z. B. statt jener Lösungen eine Lösung von Schwefelkalium zwischen Kupfer- und Eisenplatten anwendet, erhält die Säule eine entgegengesetzte Polarität.

¹⁾ Götting, Gilb. Ann. 7, 527, 1801. — ²⁾ Maréchaux, Gilb. Ann. 10, 378, 1802; 14, 120, 1803. — ³⁾ Curtet, v. Mons' Journ. 7, 617. — ⁴⁾ Munke, Pogg. Ann. 53, 276, 1841. — ⁵⁾ Hellwig, Scheerer's Journ. d. Chem. 7, 617, 1801. — ⁶⁾ Götting, Jenaer Literaturz. 1805. Ritter, Literaturz. 1805. — ⁷⁾ Lüdicke, Gilb. Ann. 9, 375, 1801 u. A. — ⁸⁾ Ritter, Literaturz. 1805, 5. Febr. — ⁹⁾ Biot, Ann. de Chim. 47, 5; Gilb. Ann. 18, 135, 1804.

- 270 Leitet man den einen Pol einer Säule ab, so vergeht je nach der Natur der angewandten Flüssigkeit eine verschiedene, längere oder kürzere Zeit, bis der andere Pol das Maximum seiner Ladung erhalten oder ein mit dem Pol verbundener Condensator eine gewisse Elektrizitätsmenge aufgenommen hat. Im Allgemeinen wächst diese Zeit mit der Abnahme der Leitfähigkeit des flüssigen Leiters.

So erhielten Gay-Lussac und Thénard¹⁾ an einem Elektroskop, welches mit dem Pol einer mit der verhältnissmässig gut leitenden Salpetersäure geschichteten Säule verbunden wurde, bei momentaner Berührung des Poles die Ladung 82, nach zwei Minuten langer Berührung die Ladung 88. Mit der schlechter leitenden Glaubersalzlösung geschichtet, ergab die Säule in gleichen Zeiten die Ladungen 69 und 84. Hierbei wirkt indess auch die schneller oder langsamer erfolgende Aenderung der Oberfläche der Metallplatten, Lösung der sie bedeckenden Oxydschicht u. s. f. mit. — Der Pol einer aus Kupfer-, Zinkplatten und sehr schlecht leitenden Platten von geschmolzenem Salpeter geschichteten Säule gab bei Versuchen von Biot einem Condensator bei der Berührung während einer Secunde die Ladung 1,4, während zehn Secunden die Ladung 6,8.

- 271 Das langsame Anwachsen der Ladung der Pole einer Säule bis zum Maximum beobachtet man namentlich auch an den sogenannten trockenen Säulen, bei welchen scheinbar jeder feuchte Leiter vermieden ist.

Die erste dieser Säulen ist von Behrens²⁾ construiert. Er schichtete 80 Elemente auf einander, bestehend aus Zink, Kupfer, Goldpapier, welches zuvor mit Salzwasser getränkt und getrocknet war und mit der vergoldeten Seite das Kupfer bedeckte. Die Pole dieser Säule erwiesen sich sehr stark elektrisch, und die Säule behielt ihre Wirksamkeit über drei Monate, ohne dass die Metallflächen sichtlich verändert waren.

Andere Säulen combinirte Behrens aus Stanniol, Messing, Goldpapier, Riffault³⁾ und Maréchaux⁴⁾ aus Zink, Reissblei oder Messing und Pappe, de Luc⁵⁾ aus Zink, Silber, Schreibpapier; auch aus verzinnnten Eisenblechplatten und Goldpapier, wo also die unechte Goldbelegung das Kupfer ersetzt. Zamboni⁶⁾ nahm unechtes Silberpapier, dessen Papierseite mit Honig oder Baumöl bestrichen wurde, in welche Braunstein eingerührt war, oder Silberpapier, welches mit einer Lösung von Zinksulfat getränkt und dann getrocknet und auf der Papierseite mit Braunsteinpulver bestrichen wurde. Er baute solche Säulen von

¹⁾ Gay-Lussac und Thénard, *Recherches* 1811, 1, 38; vergl. auch de la Rive, *Recherches* p. 142, 1836. — ²⁾ Behrens, *Gilb. Ann.* 23, 1, 1806. — ³⁾ Riffault, *Ann. de Chim.* 57, 61; *Gilb. Ann.* 22, 313, 1806. — ⁴⁾ Maréchaux, *ibid.*; *Gilb. Ann.* 23, 224, 1806. — ⁵⁾ De Luc, *Gilb. Ann.* 49, 100, 1815. — ⁶⁾ Zamboni, *Gilb. Ann.* 49, 41, 1815; 51, 182, 1815; 60, 151, 1819.

2000 bis 10 000 Elementen. Endlich wandten Zamboni¹⁾ und auch Jäger²⁾ unechtes Gold- und Silberpapier an, welche zweckmässig an der Papierseite zusammengeleimt wurden. Man schlägt aus diesem Papier Scheiben und schichtet sie so, dass die Silberseite der einen Scheibe auf der Goldseite der anderen ruht. Auch baute er Säulen³⁾ aus Scheiben von Leim, Harz, Lackfirniss, Glas, Seide, die auf ihren beiden Seiten mit Schaumgold und Schaumsilber überzogen waren, oder aus einer Reihe Kupfer-Zinkplatten, welche durch eine trockene Firnissschicht von einander getrennt waren und so eine Reihe von Condensatoren bilden sollten. — Jetzt wendet man meist kreisrunde Scheiben von unechtem Gold- und Silberpapier von etwa 3 bis 3,5 cm Durchmesser an, die zur Vermeidung des Metallcontacts am Rande von der Papierseite aus ausgeschlagen sind, schichtet etwa 1000 bis 2000 solcher Scheiben in einer wohl gefirnissten Glasröhre auf einander und presst die ganze Säule durch zwei auf die Enden der Glasröhre aufgekittete Metallfassungen fest zusammen. — Besser schichtet man die Scheiben auf einer Messingplatte auf, welche an drei vorher in einem Trockenschranke getrockneten Fäden von reiner Seide befestigt ist, schnürt dann nach Auflegen einer zweiten Messingplatte die Säule zusammen und senkt sie in einen innen gefirnissten Glas- oder Metallcylinder, den sie jedoch nicht berühren darf, um alle Nebenleitungen zu verhindern⁴⁾. Die Leitungen werden durch die den Cylinder schliessenden Endplatten mittelst lackirter Glasröhren hindurchgeführt, in welche sie eingekittet sind.

Da die Silberbelegung des unechten Silberpapiere aus einer Legirung von Zink und Zinn, die Goldbelegung des Goldpapiere aus Kupfer (mit Zink) besteht, so entspricht das Ende einer solchen Säule, dem die Goldseiten des Papiere zugekehrt sind, ihrem positiven Pol, das Ende, dem die Silberseiten sich zuwenden, ihrem negativen Pol.

Bringt man an die Pole einer solchen, etwa 2000 paarigen Säule ein 272 Elektroskop, so erhält man einen bedeutenden Ausschlag seiner Goldblättchen, der beim Ableiten des nicht berührten Poles gemäss den früheren Auseinandersetzungen etwa auf das Doppelte wächst. Dabei nimmt auch der Ausschlag proportional mit der Anzahl der Elemente zu. Als z. B. Bohnenberger⁵⁾ 2, 3, 4, 5 gleiche trockene Säulen in gleichem Sinne hinter einander verband, das eine Ende der combinirten Säule ableitete und an das andere ein Strohhalmelktrometer legte, so zeigte dies die Ausschläge 8°, 12°, 16°, 20°.

Man kann auch die an den Polen der trockenen Säulen aufgehäuften Elektricitätsmengen zur Ladung eines Condensators oder einer Leydener

¹⁾ Zamboni, Schweigg. J. 10, 129, 1812. — ²⁾ Jäger, Gilb. Ann. 49, 53, 1815. — ³⁾ Jäger, Gilb. Ann. ibid. und 50, 214, 1815. — ⁴⁾ Palmieri, Rend. della R. Accad. di Napoli 188, 5. Febr. Beibl. 11, 458. — ⁵⁾ Bohnenberger, Gilb. Ann. 53, 348, 1816.

Flasche benutzen¹⁾. Bei grösseren Säulen sind diese Elektrizitätsmengen so bedeutend, dass die Pole der Säule beim Annähern von Leitern im Dunkeln sichtbare Funken geben, so z. B. bei einer von Jäger gebauten Säule von viermal 3000 Paaren Gold- und Silberpapier²⁾.

Bei den trockenen Säulen dauert es, wie schon früher erwähnt, eine geraume Zeit, bis nach der Entladung eines Poles das an denselben gelegte Elektroskop das Maximum der Ladung zeigt. Je stärker die Papiere der Säule getrocknet werden, desto länger wird diese Zeit (da die Leitfähigkeit um so geringer wird). Zuletzt kommt indess der Ausschlag des Elektroskopes auf die gleiche Grösse, wie bei schwachem Trocknen (da die Natur des feuchten Leiters im Papier sich beim Trocknen nicht ändert).

Die übrigen Wirkungen der Volta'schen Säule giebt die trockene Säule gleichfalls, indess sind sie nur schwierig nachzuweisen, da wegen der sehr geringen Leitfähigkeit des Papiers beim Verbinden der Pole der Säule durch einen Leiter nur ein sehr schwacher Strom entsteht. So konnte Jäger keine chemischen Wirkungen der trockenen Säule erhalten. Als Riess³⁾ zwei Platindrähte mit abgestumpften Spitzen, die mit den Polen einer 300 paarigen Gold-Silberpapiersäule verbunden waren, auf befeuchtetes Jodkaliumpapier setzte, welches auf eine Glasplatte gelegt war, erhielt er indess an dem mit dem positiven Pol verbundenen Platindraht einen Jodfleck. Eine Säule von 2230 Paaren gab auf Lackmus- und Curcumapapieren, die mit Lösungen von Natriumsulfat oder Baryumsulfat getränkt waren, die der Säure- und Alkaliabscheidung entsprechenden Röthungen und Bräunungen der Papiere. Bohnenberger will sogar mit einer Säule von 1800 Elementen von je 6 Zoll (16 cm) im Quadrat Wasser zersetzt haben.

Auch die Magnetnadel kann durch den Strom einer trockenen Säule abgelenkt werden. E. du Bois-Reymond⁴⁾ verband die beiden isolirten Pole einer schon zehn Jahre alten Säule von 1800 Paaren Gold- und Silberpapier von 2,9 cm Durchmesser, welche mit Siegellack bekleidet war, mit den beiden Enden des Drahtes eines Multipliers von 24 160 Windungen. Er erhielt einen anfänglichen Ausschlag der darin aufgehängten astatischen Nadel von 10°, eine bleibende Ablenkung von 3 bis 4°. Wurde nur das eine Ende der Säule mit dem einen Ende des Multipliator drahtes verbunden, das andere Ende des letzteren und der Säule zur Erde abgeleitet, so war die Ablenkung kleiner⁵⁾.

¹⁾ Zamboni. *Gilb. Ann.* 51. 182, 1815. — ²⁾ Jäger, *Gilb. Ann.* 51. 187. 1815. — ³⁾ Riess, *Reibungselektricität* 2, 59, §. 610. — ⁴⁾ Riess, *Reibungselektricität* 2. 445, §. 986; vergl. auch Peltier, *Journ. de Chim. méd.* 6. 47, und Delezenne, *Arch. de l'Él.* 5, 67.

⁵⁾ Eine trockene Säule I von 1960 Plattenpaaren und eine zweite II von 980 Paaren von je 21,5 mm Durchmesser lieferten bei directem Schluss, bei Schluss durch eine Alkoholsäule von 0,86 m Länge und 42 qmm Querschnitt, sowie durch eine Terpentinsäule von 0,87 m Länge und 100 qmm Querschnitt in einem Galvanometer Ströme, deren Intensität in absolutem elektromagnetischem Maasse I 9180, 8250, 1610; II 5570, 5200, 660 war. Riecke, *Wied. Ann.* 20, 512, 1883.

Man hat gemeint, bei den trockenen Säulen würde die Elektricitäts- 273
vertheilung nur durch den Contact der Metalle, ohne Dazwischenkunft
eines feuchten Leiters bewirkt, was indess dem Princip von der Erhaltung
der Energie widerspricht. Jäger¹⁾ namentlich führte zur Stütze dieser
Ansicht seine aus Metallplattenpaaren mit dazwischen liegenden Lack-
schichten gebauten Säulen an, bei denen die Lackschichten vollkommene
Nichtleiter sein sollten.

Würde eine solche Säule bei Verbindung ihrer Pole einen Strom
liefern, so würde er die Leitung erwärmen und Arbeit aus nichts ge-
schaffen, was nicht möglich ist. Auch müsste, wenn die Anhäufung der
Elektricitäten an den Polen der Säule nur durch die successive Ver-
theilung der Elektricitäten von jedem elektromotorischen Metallpaare aus
über die anderen Paare hin stattfände, die Verdickung der nicht leitenden
Schichten die Dichtigkeit der Elektricitäten an den Polen vermindern.
Pfaff²⁾ fand indess, dass dies durchaus nicht der Fall ist, ja dass bei
Unterbrechung der Säule mit 10 bis 30 Blättchen trockenen Papiere die
Dichtigkeit ungeändert bleibt.

Auch ergeben übereinstimmend die Versuche von Erman³⁾ und 274
Parrot⁴⁾, dass durch Austrocknen eine, z. B. in einer mit Chlorcalcium
oder Kalkhydrat gefüllten Flasche aufgestellte Säule nach und nach alle
Wirksamkeit verliert, also ein feuchter Leiter zur Erregung der elektro-
motorischen Thätigkeit der Säule nöthig ist; und Bohnenberger⁵⁾ und
namentlich Munk⁶⁾ wiesen nach, dass Firniss- und Lackschichten, wie
sie Jäger anwandte, ebenfalls die Elektricität beim Erwärmen leiten.

Wird eine ganz trockene und dadurch unwirksame Säule in feuchte
Luft gebracht, so zeigt sie wieder elektrische Spannungen an den Polen;
sie nehmen aber mit der Zeit wiederum ab⁷⁾. — Die Feuchtigkeit der
Luft hat hier einen doppelten Einfluss. Einmal dringt sie in die Papier-
scheiben ein und macht sie elektromotorisch wirksam, so dass die Säule
Spannungen zeigen kann; dann aber leitet auch die feuchte Luft und
die auf der Oberfläche der Säule condensirte Feuchtigkeit beständig die
an den Polen aufgehäuften Elektricitäten ab. Hat im Laufe der Zeit
die erste Wirkung ihr Maximum erreicht, so vermindert sich in Folge
der zweiten die Spannung der Elektricitäten an den Polen. Eine trockene
Säule kann daher in feuchter Luft ebenso gut an Kraft zunehmen, wie
abnehmen, je nachdem die eine oder die andere dieser Wirkungen über-
wiegt. Wird eine trockene Säule an einen wärmeren Ort gebracht, so
kann sich ihre Wirkung vermindern, wenn sie dadurch ausgetrocknet
wird, und ebenso vermehren, indem sich mit dem Erwärmen der Feuchtig-
keitsgrad der umgebenden, die Elektricitäten an den Polen ableitenden

¹⁾ Jäger, Gilb. Ann. 49, 49, 1815, und 52, 81, 1816. — ²⁾ Pfaff, Gilb.
Ann. 52, 111, 1816. — ³⁾ Erman, Gilb. Ann. 25, 1, 1807. — ⁴⁾ Parrot,
Gilb. Ann. 55, 165, 1817. — ⁵⁾ Bohnenberger, Gilb. Ann. 23, 356, 1816. —
⁶⁾ Munk, Pogg. Ann. 43, 193, 1838. — ⁷⁾ Erman, l. c.

Luftschichten vermindert¹⁾. Durch Zusammenwirken beider Bedingungen kann es kommen, dass die Spannung einer trockenen Säule beim Erwärmen unverändert bleibt. Ein drittes Moment, welches hinzutritt, ist, dass beim Erwärmen die in den Papieren der Säule enthaltenen leitenden Substanzen, wie die Feuchtigkeit, besser leitend werden, wodurch sich die Säule schneller ladet und auch stärker elektromotorisch auf die sie berührenden Metalle wirken können. Hieraus erklärt sich weshalb Jäger²⁾ beobachtete, dass die Pole einer Säule einem Elektroskop grössere Elektrizitätsmengen ertheilten, wenn die Säule im Ofen erwärmt wurde, als vor dem Erwärmen. — Ebenso erklärt sich wohl auch der folgende Versuch. Jäger trocknete in einer mit Chlorcalcium gefüllten, luftdicht verschlossenen Büchse bei gewöhnlicher Temperatur eine aus 1000 wohlgetrockneten Paaren Gold- und Silberpapier gebaute Säule. Er konnte an einem aus der Büchse hervorragenden Fortsatz des einen Poles derselben keine Elektrizität nachweisen. Als er aber die Säule auf 35 bis 40° C. in einem Ofen erwärmte, zeigte sie an einem Säulenelektroskop, und bei 40 bis 45° C. an einem Strohhalmelktroskop elektrische Ladung; ja über 55° C. wurde die Elektrizität der Säule stärker, als sie vor dem Trocknen gewesen war. Dabei bedarf es indess längerer Zeit, bis die Anhäufung der Elektrizitäten sich herstellt. — Da es nicht möglich ist, bei der grossen Anziehungskraft des Papieres gegen die Feuchtigkeit, aus dem Inneren der Säule durch das umgebende Chlorcalcium alles hygroskopische Wasser ebenso schnell wie von ihrer Oberfläche zu entfernen, so kann auch in diesem Falle unsere Erklärung Anwendung finden. Ist indess eine Säule durch längeres Erwärmen unwirksam geworden, und überzieht man sie dann dick mit Bernsteinfirniss, so kann sie selbstverständlich beim Abkühlen ihre frühere Wirkung nicht wieder erhalten³⁾.

275 Man wendet die trockenen Säulen der beständig an ihren Polen aufgehäuften freien Elektrizitäten wegen hauptsächlich zur Construction von Elektroskopen (§. 198) an.

Ist das Goldblatt eines Säulenelektroskops unelektrisch, und wird darin von den Polplatten der Säule Elektrizität durch Influenz vertheilt, und zwar von der ihm näher liegenden Polplatte stärker, als von der anderen, so wird dadurch das Goldblättchen zu der ersten Polplatte hingezogen, ladet sich an derselben mit einem Theile ihrer Elektrizität, wird sodann als gleichartig elektrisirter Körper von ihr zurückgestossen und geht zu der gegenüber stehenden ungleichartig elektrisirten Polplatte, um dort seine Elektrizität abzugeben und dafür die entgegengesetzte zu erhalten, wird wieder abgestossen u. s. f. Das Goldblättchen macht in dieser Weise hin- und hergehende Bewegungen, die, wenn sonst keine

¹⁾ Riess. Reibungselektricität 2, 447, §. 988. — ²⁾ Jäger. Gilb. Ann. 62, 227, 1819. — ³⁾ Bohnenberger, Gilb. Ann. 53, 356, 1816.

Bewegungshindernisse eintreten, so lange fort dauern, als sich die Pole der Säule noch mit entgegengesetzten Elektricitäten laden.

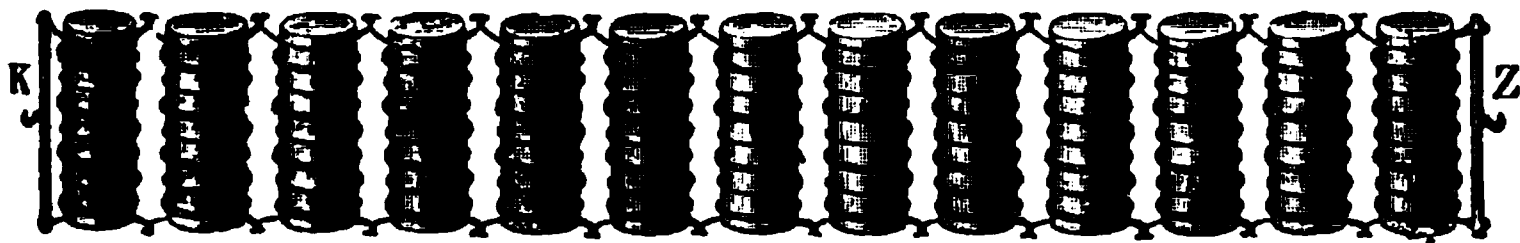
Man hat sich früher vielfach bemüht, diese (wegen des geringen Arbeitsverbrauchs) scheinbar unendlich lange andauernden Bewegungen nutzbar zu machen, z. B. zur Construction von Uhren. Namentlich Zamboni¹⁾ hat zuerst ein solches sogenanntes elektrisches *Perpetuum mobile* construirt. Er stellte zwei Säulen seiner Construction von je 2000 Scheiben Silberpapier und Braunstein in Glasröhren vertical neben einander, mit den entgegengesetzten Polen nach unten. Diese Pole wurden metallisch verbunden. Oben endeten die Säulen in Metallknöpfen. Zwischen ihnen war auf einem isolirten Stativ ein um eine horizontale und auf der Ebene der Säule senkrechte Axe drehbarer nicht leitender (Glas-) Stab mittelst einer in seiner Mitte angebrachten Fassung mit Schneide balancirt, der oben einen Metallknopf trug und durch ein Gegengewicht in verticaler Lage erhalten wurde. Dieser Stab schlug dann mit seinem oberen Metallknopf abwechselnd gegen den einen und anderen Pol der Säulen und bewirkte so den Ausgleich der Elektricitäten. Die Arbeitsleistung hierbei beruht nur auf den chemischen Processen in der Säule, durch welche die ausgeglichenen Elektricitäten stets von Neuem ersetzt werden.

Alle diese Apparate, welche man vielfach abänderte und zuweilen in grossem Maassstabe ausführte, haben ihrem Zwecke nicht entsprochen.

Viele Abänderungen sind ausserdem mit der Gestalt und 276 Anordnung der Platten der Säulen vorgenommen worden, von denen wir später im Zusammenhange die wichtigsten erwähnen werden. Wir wollen hier nur diejenigen Modificationen der Volta'schen Säule besprechen, welche für die Theorie und den experimentellen Nachweis der Anhäufung der Elektricitäten an ihren Polen ein besonderes Interesse darbieten.

Der Aufbau einer Säule von vielen Plattenpaaren ist ziemlich lästig, und schon während der Zeit des Aufbaus nimmt durch Ablaufen der

Fig. 84.



Flüssigkeit und chemische Einwirkungen derselben auf die Metallplatten die elektrische Spannung an ihren Enden ab. Sehr gut eignet sich, um letztere schnell zu erhalten, die Pulvermacher'sche²⁾ Kette, Fig. 84.

¹⁾ Zamboni, Gilb. Ann. 49, 42, 1815. — ²⁾ Pulvermacher, Armen-gaud, Génie industriel 1851, Nr. 6; Dingl. Journ. 122, 29, 1851.

Um einzelne Holzstäbchen sind je zwei Drähte, ein vergoldeter Kupferdraht und ein etwas dickerer Zinkdraht, neben einander gewickelt, so dass sie nirgends einander berühren. Der Kupferdraht endet auf der einen, der Zinkdraht auf der anderen Seite des Holzstäbchens in zwei vergoldeten Ringen, in welche sich der ungleichnamige Draht des zweiten Stäbchens mit seinen Ringen einbakt. Eine ganze Reihe (z. B. 60 bis 120) solcher Elemente ist zusammengekettet, und die Enden der Drähte des ersten und letzten Elementes sind an Metallstäbchen befestigt, welche die Haken *Z* und *K* tragen. Diese Kette wird kurze Zeit in gewöhnlichen Essig getaucht und dann vermittelt der Haken *Z* und *K* zwischen zwei horizontalen Glasstäben aufgehängt. Die Holzstäbchen saugen genug Säure ein, um als feuchte Leiter zwischen den auf sie aufgewundenen Zink- und Kupferdrähten zu dienen. Die Vergoldung der Ringe hindert die Oxydation und erhält die Berührungsstellen der heterogenen Metalle rein.

Bei Verbindung der Pole dieser Kette mit zwei Elektroskopen erhält man sehr deutliche Ausschläge der Goldblättchen, welche sich bei Ableitung des einen Poles in dem mit dem anderen Pole verbundenen Elektro-

Fig. 85.

1 2 3 4 5

skop etwa auf das Doppelte vermehren, mit der Anzahl der Elemente der Säule (wenn man dieselbe z. B. mit dem Finger näher oder ferner von dem mit dem Elektroskop verbundenen Pole ableitet) wachsen u. s. f.

Verwendet man in der Pulvermacher'schen¹⁾ Kette statt des Zinkdrahtes Magnesiumdraht, so besitzt sie eine bedeutend grössere elektromotorische Kraft. Es genügt dann schon, sie nur mit gewöhnlichem Wasser zu benetzen.

277 Volta²⁾ ordnete in seiner sogenannten *corona di tazze* die Säule folgendermassen an:

Eine Reihe von Gläsern oder Tassen, Fig. 85, wurde neben einander gestellt und mit reinem oder saurem Wasser, Kochsalzlösung u. s. w.

¹⁾ Bothrick, Compt. rend. 61, 585, 1865. — ²⁾ Volta, Nicholson's Journ. 6, 179; Gilb. Ann. 6, 345, 1800.

gefüllt. In die Gläser wurden Ω förmige, halb aus Kupfer (k), halb aus Zinkblech (z) bestehende Metallplatten oder zwei solche, durch einen Kupferdraht verbundene Platten von denselben Metallen hineingesenkt, so dass die Kupfer- und Zinkenden der Platten in je zwei benachbarten Gläsern standen. In die letzten Gläser wurden den Enden der Doppelplatten noch einfache Platten aus dem ihnen ungleichen Metall gegenübergestellt¹⁾. — Diese Endplatten zeigen dieselben Ladungserscheinungen, wie bei den oben beschriebenen Plattensäulen. Bei ihrer Verbindung durch einen Draht entsteht ein galvanischer Strom, der durch den Draht vom Kupfer zum Zink fließt.

Auch in einer solchen Säule können sich bei gehöriger Anzahl der Elemente die Elektricitäten in grosser Dichtigkeit an den Polen anhäufen. Gassiot²⁾ construirte z. B. eine Säule von 3520 Elementen, von denen jedes aus einem mit Regenwasser gefüllten Glase bestand, in welchem sich ein Kupfercylinder befand, in dessen Axe ein den Kupfercylinder nicht berührender Zinkstab stand. Der Zinkstab des ersten Glases war mit dem Kupfercylinder des zweiten Glases u. s. w. verbunden. Die Pole dieser Säule brachten die Blättchen eines Goldblattelektroskopes schon bei einer Annäherung auf 76 mm zur Divergenz. Zwischen Metallansätzen, die auf die Pole gesetzt waren und 0,5 mm von einander abstanden, schlugen fünf Wochen lang continuirlich Funken über.

Von besonderem Interesse ist endlich eine von Zamboni³⁾ erfundene Säule, die scheinbar nur einen metallischen Leiter und eine Flüssigkeit enthält. Ein quadratisches Stanniolblatt von 0,3 mm Kante, welches an einer Seite zu einer sehr feinen, 5 bis 8 cm langen Spitze ausgeschnitten war, wurde mit seiner quadratischen Fläche in ein Uhrglas voll Wasser gelegt, mit der Spitze in ein zweites eben solches Uhrglas. In dieses wurde, getrennt von der Spitze, das Viereck eines zweiten Blattes gelegt u. s. f. So wurde eine Säule aus 30 Gläsern aufgebaut. Das Wasser des ersten Glases, in dem sich das quadratische Ende des Stanniols befand, zeigte beim Ableiten des letzten Glases positive, umgekehrt das letzte Glas, welches die Spitze enthielt, beim Ableiten des ersten negative Elektricität. [Erman⁴⁾ fand die umgekehrte Ladung.] Hatten die Stanniolblätter an den in die zwei Uhrgläser tauchenden Seiten gleiche Gestalt und tauchten sie gleich tief in das Wasser, so zeigte die Säule

¹⁾ Kittet man die Biegungsstellen der zusammengelötheten Kupfer-Zinkstreifen auf eine mit einer 3 mm dicken Schellackschicht bedeckte Glasplatte, die mit einem Gemenge von Wachs und Harz bestrichen und auf der Rückseite mit einem Ringe versehen ist, so kann man dieselben gemeinsam in einen Trog voll Wasser senken. Zwischen den nur etwa 1,5 mm von einander entfernten Zink-Kupferstreifen der auf einander folgenden Elemente bleibt beim Herausheben so viel Wasser hängen, dass die Säule noch längere Zeit wirksam bleibt. (Rowland, American Journ. of Sc. [3] 33, 147, 1887; Beibl. 11, 548.) — ²⁾ Gassiot, Phil. Trans. 50, 39, 1844; Pogg. Ann. 65, 476, 1865. — ³⁾ Zamboni, Gilb. Ann. 60, 170, 1819. — ⁴⁾ Erman, Gilb. Ann. 64, 56, 1820.

keine Spannung. — Derartige Säulen laden sich erst nach einigen Minuten, ebenso wenn man sie einmal entladen hat. — Eine aus Zinkblättchen von gleicher Form aufgebaute Säule zeigte die gleiche Polarität wie die Säule aus Stanniolblättchen. Eine ähnliche Säule aus Silberplatten, welche nach Art eines Tassenapparates gebaut war, zeigte die entgegengesetzte Polarität. Kochsalzlösung erzeugte in diesen Säulen stärkere und schnellere Ladung der Pole, aber die Säulen wirkten nur kürzere Zeit (in Folge der die Abscheidung von elektromotorisch thätigen Substanzen an den Platten in Folge des galvanisch-chemischen Processes, durch die sogenannte Polarisation). Wie bei anderen Säulen ist das Potential an den Polen von der Oberfläche der Platten unabhängig. mögen sie nun, wie bei Erman's Versuchen, 6,8 qcm oder eine 29mal so grosse Oberfläche besitzen. Indess blieb die Säule mit den grösseren Platten mehrere Wochen wirksam, während die andere nur einige Tage wirkte.

Der Grund der Elektrizitätserregung liegt hier in der ungleichen Oberflächenbeschaffenheit der Metallblättchen an ihren breiten und spitzen Enden. Oxydirtes Zink verhält sich elektronegativ gegen reines. Schneidet man daher oxydirte Zinkblättchen an einem Ende ab und baut dann aus ihnen eine der beschriebenen ähnliche Säule, so erscheint der den abgeschnittenen Enden der Blättchen entsprechende Pol elektropositiv. So bilden sich auch Ungleichheiten in der Oxydation der auf beiden Seiten ungleich gestalteten Blättchen.

Ganz ähnlich verhält es sich mit einer Säule von Watkins¹⁾, die aus 60 bis 80 Zinkplatten von 4 Quadratzoll Oberfläche bestand, welche auf der einen Seite glatt polirt, auf der anderen roh und nur durch (feuchte) Luftschichten von 1 bis 2 mm Dicke von einander getrennt waren. Die Säule gab deutliche Anzeichen von elektroskopischer Spannung. In derselben verhält sich wiederum das rohe (oxydirte) Zink elektronegativ gegen das blanke.

Auf ganz ähnliche Weise findet die Elektrizitätserregung in anderen, von Zamboni gebauten Säulen statt. Er legte Scheiben von Silber-(Zink-)Papier auf einander, so dass sich die Metallflächen nach derselben Seite wendeten. Bei Ableitung der unteren Seite erwies sich die oberste Papierfläche an einem Condensator positiv, bei einer Säule aus Goldpapier negativ. Indess zeigten sich viele Unregelmässigkeiten. Erman fand z. B. die Elektrizität des Papieres bei Säulen von Zinn, wie von Goldpapier negativ. — Diese Säulen wirken wegen der ungleich innigen Berührung des Papieres mit den beiderseits dasselbe berührenden Metallflächen, deren eine unmittelbar auf das Papier festgeklebt, deren andere nur angedrückt ist. Durch den verschiedenen Feuchtigkeitsgrad des Papieres im Inneren und an der Oberfläche und durch die zum Befestigen des unechten Goldes und Silbers auf das Papier benutzten Kleb-

¹⁾ Watkins, Ann. de Chim. et Phys. 38, 442; Pogg. Ann. 44, 386, 1828.

stoffe kann eine Ungleichheit an den beiderseitigen Oberflächen der Belegung bedingt sein, woraus eine schwache und bei verschiedenen Beobachtungen wechselnde Polarität der Säulen hervorgeht. — Diese Säulen behalten nur sehr kurze Zeit ihre Wirksamkeit¹⁾.

4. Elektrizitätserregung zwischen Elektrolyten.

Wie beim Contact von Metallen und Elektrolyten findet auch eine **279** Elektrizitätserregung beim Contact zweier Elektrolyte statt. Dieselbe ist in voller Reinheit zuerst von Nobili²⁾ beobachtet worden. Von drei neben einander stehenden Gläsern *ABC* werden *A* und *C* mit Salpeterlösung, *B* mit Salpetersäure gefüllt. In *A* und *C* werden Platinplatten gesenkt, die mit den Enden des Galvanometerdrahtes verbunden sind. Werden die Flüssigkeiten in *A* und *B* und in *B* und *C* durch Baumwoll- oder Asbestdochte verbunden, welche mit Salpeterlösung getränkt sind, so beobachtet man am Galvanometer keinen galvanischen Strom,

Fig. 86.

zu beiden Seiten des Salpetersäure haltenden Glases *B* Alles symmetrisch ist. Befestigt man aber an der der Salpetersäure in *B* zugekehrten Seite des Doctes *BC* ein Stäbchen von kaustischem Kali und taucht es in die Salpetersäure, so giebt das Galvanometer einen Strom

positiver Elektrizität an, der vom Kali durch seine Berührungsstelle mit der Säure zu letzterer geht.

Man kann auch vier Gläser *ABab*, Fig. 86, neben einander stellen, **280** *a* und *b* mit Salpeterlösung, *A* mit Salpetersäure, *B* mit Kalilauge füllen, und *A* mit *a*, *B* mit *b* mittelst kleiner \cap förmiger Heber voll Salpeterlösung, *A* mit *B* mittelst eines eben solchen Hebers voll Kalilauge oder Salpetersäure verbinden, in *a* und *b* Platinplatten senken und dieselben mit dem Galvanometer verbinden³⁾.

Bei diesen Versuchen wirken im Moment der Verbindung oder des Eintauchens drei elektromotorische Kräfte: die zwischen Salpeterlösung

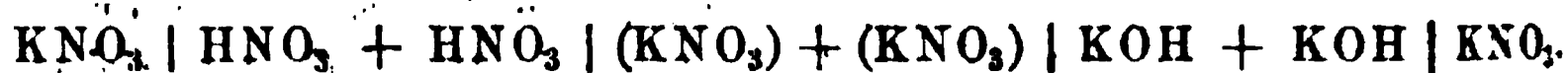
¹⁾ Die Ströme, welche Barret (Nat. 21, 417, 1880; Beibl. 3, 47) erhielt, als er auf eine mit einem Galvanometer verbundene rotirende Messing-axe einen Kalkcylinder aufsetzte und gegen denselben einen ebenfalls mit dem Galvanometer verbundenen Platinstift schleifen liess, beruhen auch auf der Feuchtigkeit des Kalkes; die Reibung vermindert nur durch Aenderung der Contactstelle des Stiftes die Polarisation (Shelford Bidwell, Phil. Mag. [5] 9, 374, 1880; Beibl. 3, 675). — ²⁾ Nobili, Ann. de Chim. et Phys. 38, 239, 1828; Pogg. Ann. 14, 169, 1828. — ³⁾ Fechner, Pogg. Ann. 48, 1 u. 225, 1839.

und Salpetersäure, die zwischen Salpetersäure und Kali, die zwischen Kali und Salpeterlösung:



Die Richtung des Pfeiles giebt die Richtung des positiven Stromes in den Flüssigkeiten an. Die beiden elektromotorischen Kräfte zwischen den Platinplatten in *a* und *b* und den daselbst befindlichen Salpeterlösungen wirken entgegengesetzt und heben daher einander auf.

Es ist aber zu beachten, dass zu den oben angeführten Kräften auch noch die elektromotorische Kraft des salpetersauren Kalis, welches sich an der Contactstelle des Kalis und der Salpetersäure bildet, gegen diese beiden letzteren hinzukommt. Bezeichnen wir dasselbe mit (KNO_3) , so würde mithin die Reihe der elektromotorischen Kräfte sein:



Wir werden später (s. Bestimmung der elektromotorischen Kräfte durch Worm Müller.) nachweisen, dass, wenn diese secundär entstehende Salpeterlösung zwischen dem Alkali und der Säure den gleichen Moleculargehalt besitzt, wie die Salpeterlösung an den Enden der Flüssigkeitsreihe, keine elektromotorische Kraft auftritt. Sie verdankt also nicht direct dem chemischen Processe der Verbindung der Säure und des Alkalis ihren Ursprung.

Man kann bei diesen Versuchen, ohne das Resultat in qualitativer Beziehung zu ändern, die Salpetersäure durch Schwefelsäure, die Salpeterlösung durch Kochsalzlösung ersetzen, und statt des Kalis Natron, festes oder gelöstes Natrium- oder Kaliumcarbonat, Chlorbaryumlösung oder Ammoniakflüssigkeit wählen.

Wird bei den Versuchen des §. 279 statt des Stückes festen Aetzkalis eine Lösung von Kali verwendet, so erhält man, wie Nobili fand, zuweilen einen Strom von entgegengesetzter Richtung. Bei Anwendung von festem und gelöstem Kalk zeigte sich diese Umkehrung regelmässig.

Weitere Versuche werden wir im Capitel „Elektromotorische Kraft“ mittheilen.

281 Würden die Flüssigkeiten Salpeterlösung, Salpetersäure, Kali, Salpeterlösung in einer gleichen Beziehung zu einander stehen, wie die Metalle der Spannungsreihe, so könnte in dem aus ihnen hergestellten Element kein Strom auftreten. Dass ein solcher entsteht, beweist, dass im Allgemeinen die Lösungen nicht dem Gesetze der Spannungsreihe folgen.

In einem einzelnen Falle lässt sich freilich direct eine solche Beziehung ableiten.

Schaltet man zwischen die Elektroden zwei verschieden concentrirte Lösungen irgend eines Stoffes, so ist die elektromotorische Kraft des

Elementes die gleiche, wie wenn zwischen die Lösungen eine Lösung desselben Stoffes, aber von anderer Concentration eingefügt wird. In der That bilden sich aber an der Berührungsstelle verschieden concentrirter Lösungen alle möglichen Uebergänge von der concentrirtesten zur verdünntesten Lösung, so dass schon deshalb in beiden Fällen das Verhalten a priori das gleiche sein muss.

Giesst man daher zuerst die Lösungen, z. B. Zinkvitriollösung und verdünnte Schwefelsäure, so über einander, dass sie eine scharfe Trennungsfläche bilden, und rührt sie dann daselbst durch einander, so ändert sich die elektromotorische Kraft nicht ¹⁾.

In anderen Fällen bedarf es einer ganz speciellen Untersuchung, ob die Flüssigkeiten eine Spannungsreihe bilden; so hat man z. B. gefunden, dass im Allgemeinen die isomorphen, analog zusammengesetzten Salze derselben gehorchen. Werden also Lösungen von KCl, KBr, KJ, KI hinter einander geschaltet und die erste und letzte Lösung von KCl mit dem Galvanometer verbunden, so erhält man keinen Strom (Weiteres s. unter Bestimmung der elektromotorischen Kraft).

5. Zwei Elektrolyte und ein Metall.

Bei vielen anderen Versuchen hat man die Summe der elektromoto- 282
rischen Kräfte zwischen zwei Flüssigkeiten und zwischen diesen und einem Metalle beobachtet. Schon Ritter²⁾ baute Säulen auf aus Kali, Natron oder Ammoniaklösung, Zink, Blei oder Zinn, Wasser; oder Schwefelkaliumlösung, Silber oder Gold oder Braunstein, Wasser; oder Salzlösungen, Zink, Zinn oder Silber, Wasser, Braunstein oder Opiumlösung, Kohle. — Auch Davy³⁾ schichtete Säulen auf aus Zinnscheiben, zwischen die je zwei mit Wasser und verdünnter Salpetersäure getränkte Tuchlappen gelegt waren. Das mit der Säure in Berührung befindliche Zinn lud sich dabei mit positiver Elektricität. Stärkere Elektricitätsentwicklung gaben Säulen aus Kupfer oder Silber und Blei mit Tuchscheiben, die mit Schwefelleber und Wasser oder Salpetersäure getränkt waren. Das den mit Salpetersäure befeuchteten Scheiben entsprechende Ende der Säulen bildete ihren positiven Pol. Auch Holzkohle mit zwei Flüssigkeiten, Salpetersäure und Wasser, gab Ströme, wobei wiederum das der Säure entsprechende Ende der Säule positive Elektricität zeigte.

Eine andere Combination dieser Art ist die folgende von Becquerel⁴⁾ wegen der Constanz ihrer Wirkungen empfohlene. Becquerel verband das eine Ende des Galvanometerdrahtes mit einem Platinschälchen, welches mit Salpetersäure gefüllt war. Das andere Ende des Drahtes

¹⁾ Vergl. Paalzow, Pogg. Ann. Jubelband, S. 643, 1874. — ²⁾ Ritter, Gilb. Ann. 7, 431, 1801. — ³⁾ Davy, Phil. Trans. 1801; Gilb. Ann. 11, 390, 1802. — ⁴⁾ Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. 23, 244, 1823 und an vielen anderen Orten.

Kette von Becquerel.

izange, in welche ein kleines Stück befeuchteten
lemmt war. Beim Eintauchen desselben in die
as Galvanometer einen Strom, der vom Kali durch
nit der Salpetersäure zu letzterer ging.

zung dieses Versuches füllt man ein Glas *O*, Fig. 87,
etersäure und senkt in dieselbe eine Glasröhre,
welche unten bei *B* mit einem Pfropf von porösem
Thon verschlossen ist und mit Kalilauge gefüllt
wird. (Passend ersetzt man das Glasrohr durch
einen Cylinder von porösem Thon.) Senkt man
in die Säure im Gefäße *O* und in die Kalilauge
im Rohre zwei mit den Enden des Galvanometer-
drahtes verbundene Platinplatten, so erhält man
wieder einen galvanischen Strom, der in gleicher
Richtung wie vorher durch die poröse Wand vom
Kali zur Salpetersäure geht.

Becquerel bezeichnete dieses Element mit
dem Namen *pile à oxygène*, da sich durch den
Process an dem in das Kali tauchenden Platin-
scheidet. Der zugleich an dem Platinblech in der
stbindende Wasserstoff wird durch die Säure zu
Wirkungen der Becquerel'schen Kette sind ganz
gewöhnlichen Ketten aus zwei Metallen und einer
e ist von Becquerel als Beweis angeführt worden.
hemische Verbindung von Kali und Salpetersäure
von der Säure zum Kali bildet. Indess ist die
ft zusammengesetzt aus der zwischen Platin und
lösung, Salpeterlösung und Salpetersäure, Salpeter-

hweisen, dass die Erregungen zwischen den Me-
en viel bedeutender sein können, als zwischen den

bei der §. 280 beschriebenen Anordnung die Ge-
peterlösung, *A* und *B* mit Kali und Salpetersäure
mit *B* durch Heber 1 und 3 voll Salpeterlösung,
1 Heber 2 voll Salpetersäure verband, erhielt er
Platinplatten in *a* und *b* die Stromintensität:



wingungen der Nadel in den ihr parallel gestellten
den Platinplatten verbundenen Galvanometers be-

e ihr seltsamer Weise die Eigenschaft abgesprochen, im
ne zu entwickeln. Vergl. Moser, Rep. 1, 100 seq.,
Pogg. Ann. 48, 19, 1839; vergl. auch Henrici, ibid.

stimmt). Wurde aber der Heber 2, nachdem er mit Salpeterlösung abgespült war, zwischen die Gefässe *a* und *b*; die Platinplatten in *A* und *B* gestellt, so ergab sich die Intensität:



Dieser Einfluss der Metalle zeigt sich auch bei anderen Versuchen von Fechner (l. c.). Er füllte z. B. zwei Gefässe mit Wasser und Schwefelkaliumlösung und verband sie durch einen Heber voll Wasser. Beim Einsenken von Platin, Kupfer, Wismuth, Antimon, Zinn, Blei, Zinkplatten wurde die Erregung der Reihe nach immer schwächer; der Strom ging jedesmal von dem in der Schwefelkaliumlösung stehenden Metall durch die Flüssigkeiten zu dem in Wasser befindlichen. Bemerkenswerth ist, dass hier vorzüglich die auf der negativen Seite der Spannungsreihe stehenden Metalle besonders stark elektromotorisch wirken.

Uebereinstimmend mit dem für die Elemente aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit eingeführten Sprachgebrauch bezeichnet man auch bei diesen Ketten das Metall als elektropositiv, von dem durch die Flüssigkeiten ein Strom positiver Elektricität zu dem anderen strömt. In der Becquerel'schen Kette ist demnach das Platin in der Kalilauge elektropositiv gegen das Platin in der Salpetersäure.

6. Zwei Elektrolyte und zwei Metalle.

Noch verwickelter werden die Erscheinungen, wenn zwei Platten 281 oder Drähte aus verschiedenem Metall in zwei Flüssigkeiten tauchen, die einander berühren.

Von den vielen Combinationen dieser Art erwähnen wir hier vorläufig nur einige zur Hervorbringung constanter Ströme verwendete.

Setzt man einen Cylinder von Kupferblech *K*, Fig. 88 (a. f. S.), in ein Glas voll Kupfervitriollösung, stellt in das Innere des Kupfercylinders einen hohlen und unten geschlossenen Cylinder *T* von porösem Thon, füllt ihn mit verdünnter Schwefelsäure und stellt einen Cylinder *Z* von amalgamirtem Zinkblech hinein, so erhält man bei Verbindung des Kupferblechs mit dem Zinkblech durch den Draht des Galvanometers einen sehr lange constant bleibenden Strom, welcher durch das Galvanometer vom Kupfer zum Zink fliesst.

Diese Combination wird mit dem Namen des Daniell'schen Elementes bezeichnet.

In dem Grove'schen Element wird in ganz ähnlicher Weise ein ~förmiges Platinblech in concentrirte Salpetersäure einem amalgamirten Zinkblech in verdünnter Schwefelsäure gegenübergestellt.

Vertauscht man in letzterem das Platin mit Coakskohle, so wird es dadurch zu einem Bunsen'schen Element.

Die beiden letztgenannten Elemente liefern gleichfalls einen sehr constanten Strom. Bei demselben geht, wie bei dem Daniell'schen

Elemente, der Strom der positiven Elektrizität von dem Zink durch die Flüssigkeit zu dem mit dem Zink combinirten Elemente, Platin, Kohle,

Fig. 88.

und durch den Schliessungsdraht von dem Platin oder der Kohle zum Zink.

Also auch in diesen Elementen kann man das Zink als elektro-positives Metall bezeichnen, wenn man die frühere Ausdruckweise beibehält.

Es ist mithin in den erwähnten Elementen Zink in verdünnter Schwefelsäure elektropositiv gegen Kupfer in Kupfersulfatlösung, sowie gegen Platin oder Kohle in Salpetersäure.

Man kann die Schwefelsäure beim Zink durch Lösungen von Kochsalz oder Zinkvitriol ersetzen, ohne die Richtung des elektrischen Stromes zu ändern.

Ein anderes derartiges Element ist das von Latimer Clark. In ein Stöpselglas ist Quecksilber und darauf ein Teig von oxydfreiem schwefelsaurem Quecksilberoxydul gegossen. Das Glas wird mit gesättigter Zinkvitriollösung gefüllt. Eine auf dem Teig ruhende Zink-

Fig. 89.

platte ist mittelst eines Drahtes, das Quecksilber durch einen mit einem Glas- oder Kautschukrohre umgebenen Platindraht, welche durch den paraffinirten Stöpsel des Glases gehen, mit einer Klemmschraube verbunden (s. weiter unten). — Das Element ist für die Erzeugung etwas dichter galvanischer Ströme nicht constant; also an Stelle des Daniell'schen Elementes nicht als Normalelement zu

empfehlen, dagegen sehr brauchbar und als Normalelement zu verwenden, wenn es sich nur um Ladungen eines Condensators

oder Elektroskops durch Verbindung seiner Pole mit denselben, handelt.

Stellt man eine Reihe z. B. Bunsen'scher Elemente neben einander, Fig. 89, und verbindet den Zinkcylinder des einen Elementes mit der Kohle des anderen durch einen Blechstreifen, den Zinkcylinder dieses Elementes ebenso mit der Kohle des folgenden u. s. f., so ordnen sich die Elemente, ebenso wie die einfach aus Kupfer, Zink, verdünnter Säure bestehenden Elemente, zur Säule. Die Potentialdifferenz an den Enden dieser Säule wächst proportional der Anzahl der Elemente.

Denken wir uns nach einander zwei Metalle A und B in den Flüssig- 285
keiten F_a und F_b einem Metalle C in einer Flüssigkeit F_c gegenübergestellt und sind die elektromotorischen Kräfte dieser Ketten E_{ac} und E_{bc} , so ist nach unserer früheren Bezeichnung:

$$E_{ac} = A | F_a + F_a | F_c + F_c | C + C | A,$$

$$E_{bc} = B | F_b + F_b | F_c + F_c | C + C | B.$$

Subtrahirt man die Gleichungen von einander, wo die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen $C | A$, $C | B$, $B | A$ eventuell Null sind und berücksichtigt, dass nach dem Volta'schen Spannungsgesetz:

$$C | A - C | B = B | C + C | A = B | A$$

ist, ferner

$$B | F_b = - F_b | B \quad \text{und} \quad F_b | F_c = - F_c | F_b$$

ist, so folgt

$$E_{ac} - E_{bc} = A | F_a + F_b | B + F_a | F_c + F_c | F_b + B | A.$$

Können wir annehmen, dass die elektromotorischen Kräfte zwischen den Flüssigkeiten $F_a | F_c + F_c | F_b$ gegen die der Metalle bei ihrem Contact mit den Flüssigkeiten verschwinden, so drückt dann die Gleichung $E_{ac} - E_{bc} = A | F_a + F_b | B + B | A$ die elektromotorische Kraft E_{ab} des aus dem Metall A in der Lösung F_a und dem Metall B in der Lösung F_b combinirten Elementes aus.

Also auch für diese Elemente aus zwei Flüssigkeiten und zwei Metallen gilt in gewissen Grenzen das elektromotorische Gesetz. Hat man daher die elektromotorische Kraft zweier Metalle in zwei Flüssigkeiten gegen ein bestimmtes Metall in einer dritten Flüssigkeit untersucht, so kann man durch Subtraction der erhaltenen elektromotorischen Kräfte die Erregung der zwei ersten Metalle in den zu ihnen gehörigen Flüssigkeiten gegen einander annähernd berechnen.

7. Mit Gas beladene Metalle und Elektrolyte.

Auch zwischen Metallen, auf deren Oberfläche oder in 286
denen Gase condensirt oder occludirt sind, und Flüssigkeiten

ist eine elektromotorische Kraft thätig. Dies hat Grove¹⁾ gezeigt.

Man setzt in die Tubuli einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Flasche V, Fig. 90, zwei oben geschlossene Glasröhren O und H. In die oberen Enden derselben sind Platindrähte eingeschmolzen, welche ausserhalb der Röhren Platinäpfchen oder Klemmschrauben tragen. Innerhalb sind an die Drähte Platinbleche genietet, die ziemlich bis zum unteren Ende der Röhren hinabhängen. Die Platinbleche sind auf galvanischem Wege mit Platinmohr überzogen oder „platinirt“²⁾. Durch Umkehren des durch den Glasstöpsel B verschlossenen Glases füllt man die Röhren mit verdünnter Schwefelsäure und leitet sodann in die Röhre H durch eine, durch den Tubulus B geführte Glasröhre Wasserstoffgas, in die Röhre O Sauerstoffgas. — Diese Füllung kann man auch auf galvanischem Wege bewerkstelligen, indem man das mit Quecksilber gefüllte Näpfchen oder die Klemmschraube P durch einen Leitungsdraht mit dem positiven, das Näpfchen oder Klemmschraube N mit dem negativen Pol einer galvanischen Säule von mehreren Elementen verbindet. Hierbei enthält indess der Sauerstoff noch Ozon.

¹⁾ Grove, Phil. Mag. [3] 14, 129, 1839; Phil. Mag. [3] 21, 417, 1842; Pogg. Ann. 58, 202, 1842; Phil. Trans. 1843.

²⁾ Man kocht die Platinstreifen, um sie zu platiniren, mit Salpetersäure, taucht sie unabgetrocknet in eine Lösung von Platinchlorid und verbindet sie etwa fünf Minuten lang mit dem negativen Pol einer Grove'schen Säule von zwei Elementen, deren positiver Pol mit einer zweiten, in die Lösung eingesenkten Platinplatte verbunden ist. Die Platten werden dann abgespült und getrocknet. Man braucht auch nur in ein Glas voll verdünnter Schwefelsäure einen ebenfalls mit der Säure gefüllten porösen Thoncylinder hineinzustellen, die zu platinirenden Bleche in den äusseren Raum des Glases einzusenken, in welchen man einige Tropfen Platinchloridlösung hineingetropt hat, und einen mit ihnen verbundenen amalgamirten Zinkstreifen in den Thoncylinder einzutauchen. Der sich bildende Ueberzug ist Platinmohr. Werden die Platten nach dem Niederschlagen desselben gegläht, so sind sie lange nicht so wirksam. Smee, Annals of Philosophy 16, 315, 1840; Poggendorff, Pogg. Ann. 61, 593, 1844.

Verbindet man die mit *N* und *P* verbundenen Drähte mit den Enden des Galvanometerdrahtes, so zeigt der Ausschlag der Magnetnadel einen Strom positiver Elektrizität an, der durch das Galvanometer vom Platinblech im Sauerstoff zu dem Platinblech im Wasserstoff fließt. Es ist mithin in dem „Gaselement“ das mit Wasserstoff beladene Platinblech elektropositiv gegen das Platinblech mit Sauerstoff.

Da in dieser Kette der Strom der positiven Elektrizität durch die verdünnte Schwefelsäure vom Platinblech im Rohre *H* zu dem Blech im Rohre *O* fließt, so wird sie zersetzt. Sauerstoff scheidet sich an dem Platinblech im *H*-Rohre, Wasserstoff an dem Platinblech im *O*-Rohre aus. Die so erzeugten Gase verbinden sich im Entstehungsmoment mit den von den Platinblechen absorbirten und adsorbirten Gasen zu Wasser. Die Bleche absorbiren neue Gasmengen, die wieder durch die vermittelt des galvanischen Processes abgeschiedenen Gase vernichtet werden u. s. f. So nimmt allmählich während der Dauer des galvanischen Stromes das Volumen der Gase in den Röhren *H* und *O* ab¹⁾.

Die Gaselemente kann man, wie andere Elemente, zu Säulen anordnen, indem man durch Drahtbügel die Klemmschraube der *H*-Röhre des einen Elementes mit der der *O*-Röhre des zweiten Elementes u. s. f. (bez. die Quecksilbernäpfe ebenso) verbindet, Fig. 91 (a. f. S.). Eine solche Säule giebt sehr deutliche Zeichen elektroskopischer Spannung an ihren Polen, sie kann thermische Wirkungen hervorbringen, beim Oeffnen der Schliessung Funken geben, Wasser und Jodkalium zersetzen u. s. f.

Füllt man in den Gaselementen nur die Röhre *H* mit Wasserstoffgas, 287 und lässt die Röhre *O* mit der verdünnten Schwefelsäure gefüllt, so erhält man einen gleichgerichteten galvanischen Strom wie vorher, nur verliert er sehr schnell an Intensität, da der durch denselben an der freien Platinplatte entwickelte Wasserstoff nicht oxydirt wird und dem in dem anderen Rohre befindlichen Wasserstoff elektromotorisch entgegenwirkt. Die mit Wasserstoff beladene Platinplatte ist also elektro-

¹⁾ Lord Rayleigh (Proc. Cambr. Phil. Soc. 4, 198, 1884; Beibl. 8, 395) senkt in einen weiten Trog voll Flüssigkeit zwei Platindrahtnetze von 29 qcm Oberfläche, so dass sie gerade mit ihren Oberflächen eintauchen und die letzteren feucht sind. Eines der Netze ist der Luft ausgesetzt, das andere befindet sich auf dem Boden eines Raumes, durch welchen Wasserstoff strömt. — Mond und Langer (Elektrotechn. Zeitschr. 10, 454, 1889; Beibl. 13, 959) betten in die beiden Seiten einer mit Schwefelsäure getränkten Gypsplatte Gitter aus Bleiantimonlegirung ein. In die Gitterräume sind dünne, durchlöcherterte und platinirte Platinbleche eingelegt. Mehrere solcher Elemente werden hinter einander oder neben einander verbunden und die Platinplatten eines jeden durch einen Strom von Sauerstoff oder Wasserstoff beladen. Man soll etwa 50 Proc. der durch die Absorption des Wasserstoffs verfügbaren Energie im Strome verwerthen können. — Auch hat man in geschmolzene Salze Platinelektroden gesenkt, gegen die eine derselben Wasserstoff strömen lassen, und so bei verschiedenen Anordnungen Gaselemente hergestellt (Kendall, Chem. News 49, 49, 1883; Beibl. 8, 525).

positiv gegen verdünnte Schwefelsäure. — Füllt man nur das Rohr *O* mit gewöhnlichem Sauerstoffgas und bringt in die Röhre *H* kein Gas, so giebt das Element nur einen äusserst schwachen, schnell verschwindenden Strom ¹⁾. Hiernach wirkt vorzüglich der Wasserstoff, der Sauerstoff aber nur sehr schwach, wenn auch deutlich elektromotorisch ²⁾.

Leitet ³⁾ man dagegen bei dem eben beschriebenen Versuche ozonhaltiges Sauerstoffgas (wie solches bei der galvanischen Zersetzung des

Fig. 91.

Wassers erhalten wird) in das Rohr *O* und lässt das Rohr *H* mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, so ist die im Rohre *O* befindliche Platinplatte stark elektronegativ gegen die im sauren Wasser des Rohres *H* befindliche. Indess dauert die Wirkung nicht lange, da die geringe, im Sauerstoff enthaltene Ozonmenge sehr bald durch ihre Verbindung mit dem durch die chemische Wirkung des Stromes am Platinblech ausgeschiedenen Wasserstoff verzehrt wird.

Man kann, ohne die Resultate dadurch in qualitativer Beziehung zu ändern, das ozonhaltige Sauerstoffgas durch Chlorgas oder Bromdampf und die Flüssigkeit durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure ersetzen ⁴⁾. Füllt man dann noch die Röhre *H* mit Wasserstoffgas, so addirt sich die elektromotorische Erregung in letzterer zu der durch erstere Gase hervorgerufenen und die elektromotorische Kraft des Elementes wird stärker.

288 Vergleicht man die mit verschiedenen Gasen beladenen Platinbleche auf ihre elektromotorische Wirksamkeit im Gaselement mit einander, so kann man sie mit den Metallen in eine Spannungsreihe ordnen, in welcher das mit jedem folgenden Körper beladene Platin elektropositiv gegen das mit dem vorhergehenden beladene ist:

¹⁾ Schönbein, Pogg. Ann. 62, 220, 1844. — ²⁾ Vergl. auch de la Rive, Archives de l'El. 3, 525, 1843. — ³⁾ Schönbein, Pogg. Ann. 74, 244, 1849. — ⁴⁾ Schönbein, Pogg. Ann. 62, 220, 1844.

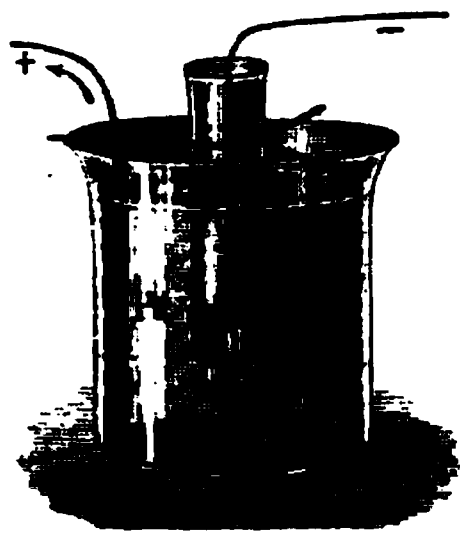
Platin mit Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Stickoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, Metalle, die Wasser für sich nicht zersetzen, Platin mit Campher, ätherische Oele, Aethylen, Aether, Alkohol, Schwefel, Phosphor, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Metalle, die Wasser für sich zersetzen ¹⁾).

Die Körper Jod, Phosphor, ätherische Oele, Schwefel werden hierbei auf ihr Verhalten geprüft, indem man die beiden Röhren mit Stickstoff füllt und die Körper in eine derselben hineinbringt. Sie verdunsten und ihre Gase wirken elektromotorisch. Schwefel muss indess dazu erst bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt werden. — Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff verhalten sich, selbst wenn sie nur $\frac{1}{16}$ Wasserstoff enthalten, in demselben Sinne elektromotorisch wie reiner Wasserstoff ²⁾).

Verwendet man in der Gaskette andere Substanzen als Platin, so 289 ändern sich dem entsprechend die elektromotorischen Kräfte. Eine Palladiumplatte verhält sich in verdünnter Säure gegen Platin elektro-negativ; tauchen beide in Wasserstoff, so ist letzteres elektropositiv. Im Sauerstoff verhält sich Platin wie Palladium, in ozonisirtem ist letzteres in Folge der Oxydation elektronegativ gegen Platin und auch reines Palladium ³⁾).

Da sich beim Einsenken von Platinblechen in Wasser, welches mit Sauerstoff und Wasserstoff gesättigt ist, die Bleche sofort mit den Gasen beladen, so kann man auch in ein Glasgefäß *O*, Fig. 92, eine unten durch eine poröse Wand von Thon oder eine Blase geschlossene Glasröhre *H* senken, das Gefäß und die Röhre mit schwefelsaurem Wasser

Fig. 92.



füllen und das Wasser in *H* mit Wasserstoff sättigen. Senkt man zwei reine, mit dem Galvanometer verbundene Platinbleche in die beiden Abtheilungen *H* und *O*, so erweist sich das Blech in dem mit Wasserstoff beladenen Wasser elektropositiv gegen das andere. Gold-, Silber-, Kupferbleche zeigen die Erscheinung schwächer ⁴⁾. — Man braucht hierbei nur, statt durch das saure Wasser in *H* Wasserstoff hindurchzuleiten, ein Stückchen Zink unter das Blech in demselben zu werfen ⁵⁾).

Sättigt man das Wasser in *O* mit Sauerstoff, ohne das Wasser in *H* zu ändern, so erhält man beim Einsenken der Platinbleche kaum einen Strom ⁶⁾. Dagegen ist ein Platinblech, gesenkt in ozonhaltiges oder mit Chlor, Brom oder Jod versetztes Wasser stark negativ gegen ein Platinblech in reinem Wasser, und noch negativer gegen ein solches in wasserstoffhaltigem Wasser. — Man kann das Wasser in den beiden Abthei-

¹⁾ Grove, Phil. Trans. 1845, 2, 359. — ²⁾ Matteucci, Compt. rend. 16, 846, 1843. — ³⁾ Villari, Cimento [2] 2, 382, 1869. — ⁴⁾ Schönbein, Pogg. Ann. 56, 135 u. 235, 1842; 58, 361, 1843. Peltier, Bibl. univ. 18, 186. — ⁵⁾ Henrici, Pogg. Ann. 58, 384, 1843. — ⁶⁾ Schönbein, l. c.

lungen *H* und *O* mit ozonisirtem Sauerstoff u indem man in die beiden Abtheilungen zwei Pl mit den Polen einer Säule verbindet. — Das W in dem das mit dem negativen Pol verbunde dann mit Wasserstoff, das Wasser in *O* mit Sa beim Einsenken reiner, mit dem Galvanometer v in die Gefässe entstehende Strom dauert indess Gase nur wenig in Wasser löslich sind. Lässt kurze Zeit durch das Wasser gehen und tauch Gold-, Silber- oder Kupferplatten hinein, so erhä oder doch nur einen schwachen Strom. — Tauc beladene Wasser ein Platinblech, in das mit Wa befeuchteten Goldstreifen, so erhält man gleichfa aber entsteht ein solcher, wenn man die Met senkt. — Es ist dies ein Beweis, dass die Eige Gase zu adsorbiren oder occludiren, eventue Zustand überzuführen, bei der elektromotorisch säule eine höchst bedeutende Rolle spielt, wie c getheilten quantitativen Bestimmungen ergeben.

Ganz analoge Resultate erhält man, wenn r mit einer dünnen adsorbirten Gasschicht beladet reine und frisch ausgeglühte Platinbleche mit meterdrahtes, senkt das eine von ihnen auf eine stoffgas, und taucht dann beide in ein Gefäss mi hält sich das in Wasserstoff gesenkte Blech e reine ¹⁾. — Ebenso ist ein in Chlor, Bromgas c stoff gesenktes Platinblech elektronegativ gegen Platinblech für diese Versuche mit Ozon (Unte laden, kann man es in den Lichtbüschel halte strömen der positiven Elektrizität aus einer i Elektrisirmaschine verbundenen Spitze gebildet lichen Sauerstoff getauchtes Platinblech ist da nicht merklich elektromotorisch thätig.

Ein mit Phosphor geriebenes Platinblech reines Platinblech beim Eintauchen in verdünnt

- 290 Alle diese Versuche zeigen deutlich, dass di der Gaselemente durchaus nicht einer Berührung zwischen zwei Gasen, z. B. dem Sauerstoff und allmählich in dem sauren Wasser der Elemente treffen sollten, zuzuschreiben ist. Einmal erh wendung von völlig im luftverdünnten Raume a bei Füllung des einen Rohres der Gaselemente

¹⁾ Vergl. auch Matteucci, Compt. rend. 7, 74

eine elektromotorische Erregung. Sodann zeigt sich in dem Momente, in dem man ein z. B. mit Wasserstoff oder Chlor beladenes und ein reines Platinblech in völlig ausgekochtes Wasser taucht, zwischen beiden Blechen ein Strom ¹⁾. — Auch kann man die Platinbleche und Gase enthaltenden Röhren in zwei getrennte Gläser voll verdünnter Säure einsenken, die Platinbleche mit einem Galvanometer verbinden und in die Gläser einen \cap -förmigen, beiderseits mit Blase oder Thonwänden geschlossenen und mit sorgfältig im luftleeren Raume ausgekochter verdünnter Säure gefüllten Heber einsenken. Gleich im Moment des Einsenkens entsteht ein Strom. — Es scheint nicht statthaft, auch hier noch die Anwesenheit eines im Wasser absorbirten Gases anzunehmen, welches durch seine chemische Wirkung auf das am Blech condensirte Gas den Strom erzeugt. Der Sitz der elektromotorischen Kraft ist an der Berührungsstelle der mit Gas beladenen Metallplatten und der Flüssigkeit. Diese Platten verhalten sich dann ganz wie andere Metallplatten.

Wir können auch nicht annehmen, dass die Gase nur auf der Oberfläche der Metalle condensirt sind, da sie dann eine nichtleitende Schicht bilden würden. Vielmehr müssen sie in den Metallen gelöst, occludirt sein, wie wir dies vom Wasserstoff und Palladium oder Platin wissen, da ja auch der Wasserstoff durch diese Metalle hindurch diffundirt.

Auch spricht dafür, dass Körper, wie sehr dichte Gasretorten, Kohle, in Gaselementen mit Wasserstoff keine elektromotorische Kraft geben, wohl aber poröse ²⁾.

Die in den Gaselementen erregte elektromotorische Kraft ist somit die Summe der Kräfte zwischen den mit Gas umgebenen Platinblechen und der Flüssigkeit.

Bezeichnen wir die durch den Wasserstoff und Sauerstoff an dem Platin gebildeten Schichten mit Pt_H und Pt_O , so ist beim Einsenken zweier solcher Platinplatten in verdünnte Schwefelsäure die elektromotorische Kraft:

$$E = Pt_H | H_2SO_4, aq. + H_2SO_4, aq. | Pt_O + Pt_H | Pt + Pt | Pt_O,$$

wo Pt_H , Pt und Pt_O der Spannungsreihe folgen, so dass $Pt_H | Pt + Pt | Pt_O = Pt_H | Pt_O$ oder eventuell gleich Null ist.

Denken wir uns zwischen die beiden Platinplatten eine auf beiden Seiten z. B. mit Chlorgas beladene Platinplatte Pt_{Cl} gesenkt, so würde im ersten Moment ein mit den ersten Platten verbundenes Galvanometer keine Aenderung seines Ausschlages zeigen. Es ist mithin, wie bei der Erregung der Metalle durch Flüssigkeiten, die Summe der Erregungen von Pt_H mit Pt_{Cl} und Pt_{Cl} mit Pt_O gleich der Erregung von Pt_H mit

¹⁾ Vergl. Poggendorff, Pogg. Ann. 58, 207, 1843. — ²⁾ Beetz, Wied. Ann. 5, 1, 1877.

Pt₀. Schreiben wir aber die Summe dem Einschleiben der Platte Pt_{Cl} v

$$E_1 = \text{Pt}_H | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq.} + \text{H}_2\text{S}(\text{aq.}) \\ + \text{Pt}_{Cl} | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq.} + \text{H}_2\text{SO}_4$$

In dieser Formel ist:

$$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq.} | \text{Pt}_{Cl} = - \text{Pt}_{Cl} | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq.} \text{ und } \text{Pt}_{Cl} | \text{Pt} = - \text{Pt} | \text{Pt}_{Cl}$$

wo wiederum eventuell die Erregung $\text{Pt}_{Cl} | \text{Pt} = 0$ ist, so dass diese, in entgegengesetzter Richtung wirkenden, elektromotorischen Kräfte sich aufheben müssen und unmittelbar die Gleichheit von E und E_1 folgt. Es gilt also auch bei den Gasaülen das elektromotorische Gesetz.

- 291 Man hat früher gemeint, dass die Metallplatten der Gaselemente sowohl die Gase als auch die Flüssigkeit berühren müssten, um Ströme zu erzeugen. Hiergegen sprechen schon die oben citirten Versuche von Schönbein. Wenn trotzdem die gleichzeitige Berührung der Gase und der Flüssigkeit eine bedeutendere Wirkung verursacht, so liegt dies secundär darin, dass, wenn die Gase nicht direct mit den Metallen in Berührung kommen, sondern nur mit der Flüssigkeit, sie sich viel langsamer durch letztere hindurch auf der Oberfläche des Metalles ansammeln, und wenn sie durch den elektrolytischen Process nach der Schliessung verzehrt sind, sich nur langsam ersetzen können. So entsteht auch zwischen einer in Wasser befindlichen Platinplatte und einer zweiten, in einem mit Kohlenoxyd gefüllten Glasrohre befindlichen, unten in das Wasser hineinragenden Platte nur sehr langsam ein Strom, wenn der in dem Gase befindliche Theil der Platte lackirt ist, sehr schnell aber, sobald ein unlackirter Theil der Platte über dem Wasser mit dem Gase in Berührung kommt. Da aber die Absorption von der Oberfläche ausgeht, so wirken die an letzterer mit dem Gase in Contact befindlichen Theile der Platte gegen die tiefer im Wasser befindlichen ebenfalls elektromotorisch und der entstehende Strom kann das Wasser zersetzen. Wird z. B. ein Platinstreif durch Kalkwasser hindurch mit seinem oberen Ende in ein mit Kohlenoxydgas gefülltes Glasrohr eingeschoben, so oxydirt sich das Gas an der Platinoberfläche im Wasser durch den aus letzterem elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff zu Kohlensäure, und auf dem Platinblech bildet sich ein Absatz von kohlensaurem Kalk.

Werden beide Röhren eines Gaselementes mit Wasserstoff gefüllt und wird die Platinplatte in dem einen an ihrem in das Gas hineinragenden Ende lackirt, so erweist sich die unlackirte Platte stärker elektromotorisch (positiv), als die lackirte, und analog ist die elektromotorische Kraft der ganz mit Wasserstoff umgebenen Platte gegen eine reine Platinplatte im Verhältniss von 1,53 : 1 grösser als die der lackirten Platte¹⁾.

¹⁾ Beetz, Pogg. Ann. 77, 505, 1849; 132, 460, 1867.

Analog nähert sich die elektromotorische Kraft der Gaselemente um so mehr einem Maximum, je grösser die Contactfläche der Metallplatten mit den Gasen und je kleiner dagegen ihre Berührungsstelle mit der Flüssigkeit ist.

Verbindet man die beiden Pole einer Gaskette mit dem Quadrant-292
elektrometer, so kann man ihre Ladung direct nachweisen. Ebenso lässt sich auch direct die Veränderung der elektromotorischen Kraft der einzelnen Metallplatten durch Gasbeladung gegen die Flüssigkeiten zeigen.

Buff¹⁾ schraubte auf ein Elektrometer eine Platinplatte, legte auf sie eine mit verdünnter Schwefelsäure bedeckte Glasplatte und verband Platin und Schwefelsäure durch einen Platinstreifen. Das Platin lud sich mit positiver Elektrizität. War aber vorher an dem mit der Schwefelsäure in Berührung kommenden Ende des Platinstreifens in einem galvanischen Wasserzersetzungssapparat Wasserstoff entwickelt worden, so lud sich das Platin negativ. — Gewöhnliches Platin ist also gegen Schwefelsäure elektronegativ, mit Wasserstoff beladenes elektropositiv.

Wir haben hier vorläufig die mit Gas beladenen Metallplatten 293
gewissermaassen wie neue Metalle behandelt und so die Elektrizitätserregung motivirt. Inwiefern hier noch andere Umstände, Lösung der Metalle in der Flüssigkeit auftreten, werden wir erst im Capitel „Polarisation“ besprechen. Die quantitativen Verhältnisse der elektromotorischen Kräfte der Gasketten s. im Capitel „elektromotorische Kräfte“.

¹⁾ Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 41, 140, 1842; Arch. de l'El. 2, 226. In Betreff der sogenannten Lüftungszellen siehe im Capitel „Bestimmung der elektromotorischen Kräfte“.

Wir beschreiben jetzt einige der am häufigsten bei elektrischen Versuchen angewendeten Hilfsapparate. — Um den Conductor der Elektrisirmaschine oder die Metallplatten der Säule mit anderen, der Wirkung des Stromes ausgesetzten Körpern zu verbinden, bedient man sich am eckmässigsten der Kupferdrähte, sowohl wegen ihrer grossen Biegsamkeit, als auch wegen ihres verhältnissmässig geringen Leitungswiderstandes. Sollen die Leitungsdrähte nicht unter sich oder mit anderen Körpern in metallische Berührung kommen, so werden sie mit einem nichtleitenden Ueberzug von Seide oder auch Baumwolle, den man überdies mit Schellack oder Bernsteinfirniss lackirt, oder mit Kautschuk oder Guttapercha bekleidet ¹⁾. Sehr bequem sind aus dünnen Kupferdrähten geflochtene, mit Baumwoll- oder Seidenüberzug versehene Metallschnüre. Drähte von Metallgliedern dürfen nur bei rein qualitativen Versuchen zur Reibungselektricität angewendet werden.

Um die Leitungsdrähte mit den Metallplatten der Säule und untereinander zu verbinden, bediente man sich früher ganz allgemein der ecksilbernäpfe, in welche die amalgamirten Enden der Drähte eingesenkt wurden. Obgleich diese Verbindung die einzige ganz sichere ist, ist sie doch höchst lästig wegen des unvermeidlichen Verspritzens des ecksilbers. Deshalb benutzt man jetzt meist die sehr praktischen, von Poggendorff ²⁾ angegebenen Klemmschrauben, welche, je nachdem die Drähte unter einander verbunden werden sollen, die bezeichneten verschiedenen Formen Fig. 93 bis 97 erhalten. Es ist eckmässig, die Klemmschrauben aus Kupfer, in welches messingene

¹⁾ Werden mit Guttapercha überzogene Drähte an Wänden mit Kalkstrich oder Leimfarbe entlang gezogen, so wird die Guttapercha mit der Zeit völlig zerstört. Man schützt sie am besten durch Holzleisten oder dicken Anstrich (vgl. Nebel, Exner's Rep. 24, 731, 1880; Beibl. 13, 427). — ²⁾ Es ist nicht beabsichtigt, die vielen, namentlich in der Elektrotechnik verwendeten Apparate mit ihren mannigfachen Abänderungen zu beschreiben; wir beschränken uns auf einige der im Laboratorium für Untersuchungszwecke am ehesten dergleichen mehr gebräuchlichsten Instrumente. Poggendorff, Pogg. Ann. 49, 39, 1840.

Schraubchen eingesetzt sind, anzufertigen, da Klemmschrauben von Messing leicht brechen, Eisenschrauben zu leicht rosten. Fig. 98 stellt eine Klemmschraube nach Paalzow dar, die wegen ihrer allseitig abgerundeten Form namentlich zur Verbindung der Leitungen bei starken elektrischen Spannungen, z. B. für Reibungselektricität, zweckmässig ist.

Fig. 93. Fig. 94. Fig. 95. Fig. 96. Fig. 97. Fig. 98.



Sollen Drähte, deren Durchmesser wesentlich kleiner ist, als der der Löcher der Klemmen, verbunden werden, so löthet man ihre Enden entweder an dickere, in die Löcher hineinpassende Drähte an, oder schiebt über sie entsprechend dicke Metallröhrchen, die an der einen Seite aufgeschnitten sind und durch das Festschrauben in der Klemmschraube sich fest gegen die Drähte anlegen.

Vor der Verbindung der Bleche und Drähte durch diese Klemmen müssen die Berührungsflächen sorgfältigst gereinigt werden.

Wo es nicht auf eine sichere Verbindung ankommt, leisten auch die aus Draht gebogenen, von Nörremberg angegebenen Federklemmen, Fig. 99 und 100, gute Dienste. Auch kann man ein Blech an zwei

Fig. 99.

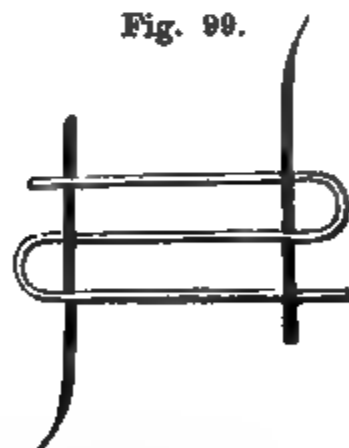
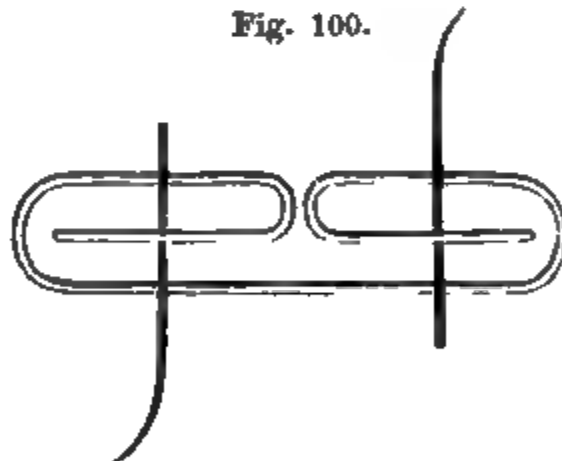


Fig. 100.



gegenüber liegenden Seiten zu federnden Röhren umbiegen, in welche man die Drähte einsteckt ¹⁾.

Auf einem schweren Fusse stehende, mit mehreren Klemmschrauben versehene, eventuell vom Fusse isolirte Metallstäbe sind für verschiedene Verbindungen sehr geeignet ²⁾.

¹⁾ C. Hering, Lum. électr. 28, 245, 1888. Beibl. 12, 532. — ²⁾ Holtz, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht 2, Dec. 1888.

295 Um einen Stromkreis leicht öffnen und schliessen zu können, oder auch in den Stromkreis eine Nebenleitung von sehr geringem Widerstand einzuführen, kann man sich entweder zweier Quecksilbernäpfchen bedienen, die auf einem mit einem erhöhten Rande (zur Vermeidung des Verspritzens des Quecksilbers) versehenen Brett befestigt und mit den Enden der Leitung verbunden sind, und in die man die Enden eines Metallbügels einlegen kann, oder des folgenden, von E. du Bois-Reymond angegebenen Schlüssels¹⁾.

Eine Schraubenzwinge von Holz oder Metall, Fig. 101, trägt oben ein Brettchen *a* von Hartgummi, auf dem die mit Klemmschrauben versehenen Messingklötzchen *b* und *c* befestigt sind, welche die zu verbindenden Enden der Leitungsdrähte aufnehmen. Ein an dem Klötzchen *c* drehbarer

Fig. 101.

Fig. 102.

Hebel *d* von Messing lässt sich an einem Griff von Elfenbein zwischen *b* und *c* legen oder in die Höhe heben²⁾.

Auch kann man den Schlüssel mit Quecksilbercontact herstellen, wie Fig. 102 zeigt³⁾. Der mit der Leitung verbundene Draht *d* ist hierzu mit einem an einem Ebonitgriff befestigten, an seinem unteren Ende amalgamirten Metallhaken *o* verbunden, welcher beim Umlegen des Griffes in den Quecksilbernapf *a* eintaucht. Von letzterem aus führt ein Draht *f*, dessen in das Quecksilber eintauchendes Ende gleichfalls amalgamirt ist, den Strom weiter.

Einfacher ist der Schlüssel Fig. 103, ein Kupferdraht *b*, dessen Enden *n* in zwei Quecksilbernäpfe tauchen, welche mit den Klemmschrauben *a* und *a*₁ verbunden sind.

¹⁾ Die Verbindungen durch Metallstüpsel s. §. 304. — ²⁾ E. du Bois-Reymond, Gesammelte Abhandlungen I, 171; aus den Abh. der Berl. Akad. 1862, S. 75. — ³⁾ Idem: Pogg. Ann. Jubelbd., S. 591, 1874.

Um einen Strom zu wiederholten Malen schnell hinter einander zu öffnen, bedient man sich eines Zahnrades, Fig. 104, von Metall, welches auf eine auf metallenen Pfeilern ruhende Axe von Metall aufgesetzt ist. Einer dieser Pfeiler wird durch den Draht *a* mit dem einen Ende der Leitung verbunden. Ein Draht *b*, der zum anderen Ende der Leitung führt, federt gegen die Zähne des Rades, bei dessen Drehung der Stromkreis sich abwechselnd öffnet und schliesst.

Fig. 103.

Fig. 104.



Das unregelmässige Schwingen des federnden Drahtes und das dabei eintretende unangenehme Geräusch wird vermieden, wenn man den Zwischenraum zwischen den Zähnen des Rades, event. auch eines Uhrrades, mit Holz, Ebonit, Elfenbein oder Horn auslegt.

Auch hat man Apparate construirt, welche selbstthätig den Strom 296 unterbrechen.

Hierzu gehört u. a. der Wagner'sche Hammer, Fig. 105 (a. f. S.). Ein Elektromagnet *M*, bestehend aus zwei mit Kupferdrahtspiralen umgebenen Bündeln von dünnen Eisendrähten, welche auf einer Eisenplatte befestigt sind, steht unter einem an einer Feder *oo* befestigten parallelepipedischen, unten mit Papier beklebten Eisenstück, dem Anker *n*. Die Feder *oo* trägt (der schnelleren Unterbrechung wegen) eine Feder *p* mit einem angelötheten Platinblech *c*. Ueber demselben befindet sich eine unten in einen Platindraht *e* endende, in das Metallstativ *b* eingesetzte Schraube *q*. Ein galvanischer Strom wird durch die Klemmschraube *d* an der die Feder *oo* tragenden Messingsäule durch Feder *o*, Feder *p*, Schraube *eq*, Stativ *b* und die Spiralen des Elektromagnets *M* zur Klemmschraube *f* geleitet. Dadurch wird der Elektromagnet *M* erröthet, der Anker *n* ange-

zogen, Feder p von Schraube qe getrennt und der Strom unterbrochen. Hierdurch wird der Elektromagnet unmagnetisch, der Anker n geht nach oben, ebenfalls Feder p , wodurch der Contact bei e hergestellt, der Strom wieder geschlossen, Anker n von M wieder angezogen wird u. s. f.

Fig. 105.

Die Schnelligkeit der Aufeinanderfolge und die Dauer der Unterbrechungen hängt von der Stärke der Erregung des Magnetes, also des Stromes, der Nähe des Ankers d am Magnet, der Elasticität der Feder e und der Entfernung der Spitze b von e ab.

- 297 Will man die Unterbrechungen regelmässiger machen, so kann man dazu eine durch elektromagnetische Einflüsse continuirlich schwingende Stimmgabel verwenden.

Zwischen den Zinken einer Stimmgabel A , Fig. 106, lässt sich auf einem Brett C eine flache Drahtspirale B verschieben, in deren Axe ein Eisenkern liegt. Von dem einen Pol einer Säule fliesst mittelst einer

Fig. 106.

Klemmschraube D der Strom durch diese Spirale und gelangt sodann zu einem Metallständer E , in welchem sich eine Messingschraube hin und her schrauben

lässt, die vorn eine Metallplatte F parallel der Ebene der Windungen der Spirale trägt. An der ihr zunächst liegenden Zinke der Stimmgabel ist ein U förmig gebogener Platindraht G befestigt, welcher die Platte gerade berührt. Die Biegung der Stimmgabel selbst wird mit dem

anderen Pol der Säule verbunden. Durch die elektromagnetische Wirkung der Spirale werden die Zinken der Gabel zusammengezogen, dadurch wird die Platinspitze *G* von der Platte *F* abgehoben und der Strom unterbrochen; die Zinken der Gabel weichen aus einander, der Strom ist wieder geschlossen u. s. f. Auch kann man an der anderen Zinke der Gabel noch eine Metallspitze anbringen, welche gegen ein zweites Blech schlägt, und so in ähnlicher Weise einen direct durch die Gabel, die Spitze und das Blech ohne Durchgang durch die Spirale geleiteten Strom unterbricht.

Verlegt man die Spirale *B* mit ihrem Eisenkern mehr gegen die Biegung der Stimmgabel, so werden bei hinlänglicher Stärke des hindurchgeleiteten Stromes die Elongationen der Zinken grösser und dadurch die Stromunterbrechungen sicherer ¹⁾.

¹⁾ Soll eine elektromagnetisch erregte Stimmgabel recht regelmässig schwingen, so sollte man sie beim Durchgang der Zinken durch die Ruhelage antreiben. Hierzu verwendet Silvanus P. Thompson (Phil. Mag. [5] 22, 216; Proc. Physical Soc. London 8, 72, 1886; Beibl. 11. 64, 294) zwei derartige, sehr gut befestigte Stimmgabeln, zwischen deren Zinken sich je eine Drahtspirale mit Eisenkern befindet. Der Strom einer Säule theilt sich zwischen den beiden Spiralen, durchfliesst dann die Stimmgabeln vom Stiel aus und wird durch einen auf der Innenfläche der einen Gabel und durch einen auf der Aussenfläche der anderen Gabel angebrachten Contact zum anderen Pol der Säule geleitet. Die Contacte für beide Stimmgabeln wechseln also je nach $\frac{1}{4}$ Schwingung. Die Contacte müssen sehr fest sein, sie bestehen aus Platinnadeln, welche gegen einen $\frac{1}{2}$ mm dicken federnden, mit Platin überzogenen Streifen von Argentanblech schlagen, der nur etwa 5 cm von der Biegung der Gabeln angebracht ist. Weitere Abänderungen von Gregory, Phil. Mag. [5] 28, 490, 1889; Beibl. 14, 125, 390; auch Dvórák, Wien. Sitzungsber. [2] S. 55, 1889; Beibl. 13, 408; vgl. auch die Theorie, Wied. Ann. 44, 344, 1891.

Macht man die Stimmgabeln hohl, stellt sie vertical und lässt von unten mehr oder weniger Quecksilber in die Höhlungen eintreten, z. B. durch einen mit einem Kautschukschlauch verbundenen, zu hebenden und zu senkenden Trichter, so kann man dadurch ihre Schwingungsdauer ändern (R. König, Pogg. Ann. 157, 621, 1886; F. Neesen, Elektrotechn. Zeitschr. 8, 188, 1887; Beibl. 11, 599).

Statt der Stimmgabel kann man bei ähnlicher Regulirung, wie durch den Wagner'schen Hammer, auch einen am einen Ende eingeklemmten Eisenstab oder auch eine zwischen zwei Klemmen ausgespannte Metallsaite benutzen (Niemöller, Wied. Ann. 6, 302, 1879), oder auch einen Draht Torsionsschwingungen machen lassen, an dem der die Contactspitzen tragende Apparat befestigt ist (vgl. Elsas, Wied. Ann. 37, 675, 1889).

Ein sehr sicherer Contact bei derartigen wiederholten Unterbrechungen findet zwischen einer glatt geschliffenen, amalgamirten Platinspitze und Quecksilber statt, welches man mit einer Schicht sehr verdünnter Salpetersäure übergiesst. Leitet man zwischen Spitze und Quecksilber einen Strom hindurch, so dass der Strom von letzterem zu ersterer fliesst, so amalgamirt sie sich von selbst. Damit die Deckflüssigkeit bei dauerndem Durchgange des Stromes unverändert erhalten bleibe, wird mit Hülfe eines feststehenden Platindrahtes ein dem ersten Strome entgegengesetzter Strom hindurchgeleitet (A. Schuller, Nach naturw. Ber. aus Ungarn 3, 159, 1884/85; Beibl. 10, 709).

Sehr gleichmässige Contacte und Unterbrechungen erhält man, wenn man einen Platindraht in Quecksilber eintauchen lässt, über welches ein Strom von absolutem Alkohol fliesst, und ihn wieder heraushebt (s. auch im Cap. Inductorien).

Andere automatische Unterbrecher zu besonderen Zwecken s. an anderen Stellen des Werkes.

Gyrotrop von Pohl.

Zuweilen muss man in einem Theile der Leitung die Richtung des durchfliessenden Stromes umkehren. Hierzu ist eine ganze Reihe Apparaten angegeben, welche man mit dem Namen Commutator, Gyrotrop oder Stromwender bezeichnet. Wir beschreiben nur einige einfachsten.

Der Gyrotrop von Pohl¹⁾, Fig. 107, besteht aus einem Brett *A*, sechs Quecksilbernäpfen *bcdefg*. Die Näpfchen *g* und *d*, sowie *c* und *f* sind durch die einander nicht berührenden Drähte *h* und *i* mit einander verbunden. In die Näpfchen *b* und *c* sind die mittleren Arme zweier dreiniger Metallbügel *klm* und *nop* eingesetzt, welche an dem nichtleitenden Stabe *q* befestigt sind. Sie bilden eine Wippe, die abwechselnd mit den Enden *m* und *p* der Bügel in die Löcher *c* und *d*, oder mit den Enden *k* und *n* in die Löcher *f* und *g* eingelegt werden kann. Die Enden der Leitungsdrähte der Säule werden in die Quecksilbernäpfe *b* und *c*, die Enden des Theiles der Leitung *r*, in welchem die Richtung des Stromes

Fig. 107.

abzuwechseln soll, in die Näpfe *f* und *g* eingelegt. Liegt die Wippe wie in der Zeichnung, so fliesst der z. B. in *b* eintretende positive Strom durch die Arme *l* und *k* und Napf *g* direct durch die Leitung *r* zum Napf *d*, von da durch die Arme *n* und *o* zum Napf *c*.

Wird aber der Bügel umgelegt, dass die Arme *k* und *n* aus den Näpfen *g* und *f* herausgehoben sind und dafür die Arme *m* und *p* in die Näpfe *c* und *d* eintauchen, so geht der positive Strom durch *l* und *m* zum Napf *c*, von da durch Draht *i* nach *f*, und in der dem Pfeile entgegengesetzten Richtung durch die Leitung *r* nach Napf *g*, von da durch Draht *h* nach Napf *d* und durch die Arme *p* und *o* nach *c*.

Für Versuche mit Elektrizität von hoher Spannung kann man das Brett *A* durch einen gegossenen Block von Paraffin ersetzen, in welchen

¹⁾ Pohl, Kastner's Archiv 13, 49, 1828.

man mittelst eines heissen Metallstabes Löcher bohrt, oder die Quecksilbernapfe auf Schellackstäbe oder lackirte Glasfüsse stellen (s. Fig. 58, §. 199).

Will man den lästigen Gebrauch des Quecksilbers vermeiden, welches indess den ersten Schluss vermittelt, so kann man den Gyrotrop in mannigfacher Weise abändern.

Sehr einfach ist der nach dem Princip des Vierweghahnes construirte Gyrotrop von Ruhmkorff, Fig. 108.

Auf eine Axe *ab* von Metall ist ein Cylinder *c* von Elfenbein oder Ebonit aufgesetzt, auf dem zwei vorspringende Wülste *d* und *e* von vergoldetem Messing befestigt sind. Die Axe *ab* ist in der Mitte des Cylinders *c* getheilt, ihr vorderes Ende *a* steht mit dem Wulst *d*, ihr hinteres *b* mit Wulst *e* in leitender Verbindung. Die beiden Theile der

Fig. 108.

Axe communiciren durch ihre metallischen Lager mit den Klemmschrauben *f* und *g*. Gegen den Cylinder federn die mit den Klemmschrauben *h* und *i* verbundenen, blanken Messingbleche *k* und *l*. Die Klemmen *f* und *g* werden mit den Polen der Säule, *h* und *i* mit den Enden der Leitung *r* verbunden, in der die Stromesrichtung wechseln soll. Steht der Cylinder wie in der Zeichnung, so geht der positive Strom von *g* durch *b* nach *e* und durch Blech *l* zur Leitung *r* von Klemme *i* zu der Klemme *h*; von da durch Blech *k*, Wulst *d* und Axe *a* zu Klemme *f*. Wird die Axe gedreht, dass Wulst *d* gegen Blech *l* und *e* gegen *k* federt, so geht der positive Strom von *g* zu *b*, von da zu *e* und durch *k* nach *h*, von da in entgegengesetzter Richtung wie vorher durch die Leitung zu Klemme *i*, und durch Blech *l*, Wulst *d* und Axe *a* zu Klemme *f*. Wird die Axe *a* so gedreht, dass die Wülste *e* und *d* sich gerade oben und unten befinden, so ist der Strom unterbrochen.

Einfacher kann man den Cylinder *c* aus Messing herstellen, ihn durch einen vom einen zum anderen Ende gehenden schrägen Schnitt in zwei Hälften theilen und diese unter Zwischenlegung einer Elfenbein- oder Ebonitplatte wieder zusammenfügen. Die beiden Hälften der Cy-

Fig. 109.

linder communiciren metallisch mit *f* und *g*¹⁾.

300

Zweckmässig ist auch die Construction des Gyrotrops von Gruel²⁾, Fig. 109. Auf einer quadratischen Holzplatte von etwa 15 cm Seite dreht sich in der Mitte eine kreisförmige nichtleitende Scheibe vermittelt eines Griffes. Im Kreise herum um die Scheibe stehen acht starke Kupferstifte, von denen je zwei durch einen gegen die Scheibe federnden Kupferstreifen und ausserdem mit den Klemmschrauben *abcd* verbunden sind. Die Scheibe ist an zwei diametral gegenüber liegenden Stellen mit Kupferstreifen belegt, die etwas mehr als $\frac{1}{4}$ ihres Umfanges ein-

nehmen. Verbindet man die Klemmschrauben *a* und *b* mit den Polen der Säule, *c* und *d* mit der Leitung und ist die Scheibe in der in Fig. 109

angegebenen Stellung, so ist der Strom unterbrochen; dreht man die Scheibe vermittelt ihres Griffes im Kreise herum, so wechselt dabei die Stromesrichtung in der Leitung³⁾.

¹⁾ Ladd, Carl's Rep. 6, 274, 1870; s. auch einen Gyrotrop von Reusch, Pogg. Ann. 92, 651, 1854. — ²⁾ Gruel, Dingler's Journ. 172, 132, 1864. Carl's Rep. 1, 254, 1866.

³⁾ Aehnliche Constructionen bei den Gyrotropen von Siemens und Halske (Schellen, Telegraph, 4. Aufl., S. 46, 1867) und einzelnen französischen Gyrotropen (Jamin, Traité de physique), auch von Hörmann, Pogg. Ann. 127, 638, 1864.

Ein anderer einfacher Gyrotrop ist der von Dujardin¹⁾, Fig. 110. 301

Auf einem Brett *A* sind zwei mit den Polen der Säule verbundene Klemmschrauben *b* und *c* aufgestellt. Um dieselben drehen sich zwei mit ihnen metallisch verbundene Metallstreifen *d* und *e*, welche durch ein Elfenbeinstück *k* einander parallel erhalten werden. Die Metallstreifen

Fig. 111.

liegen mit ihren rein geputzten Enden auf einem kleinen Kreise *g* von vergoldetem Kupfer oder Platin, und auf dem einen Ende des Halbkreises *fl* von gleichem Metall. Der Kreis *g* und Halbkreis *fl* sind mit den Klemmen *h* und *i* durch Drähte verbunden, welche unter einander nicht in leitender Verbindung stehen. In die Klemmen werden die Enden der Leitung *r* eingefügt. Liegen die Metallstreifen wie in der Zeichnung, so geht der positive Strom von *b* durch *e* nach Kreis *g*, und durch *i* und die Lei-

tung *r* in der Richtung des Pfeiles zum Halbkreise *lf*, von da durch *d* nach *c*. Werden die Streifen aber so geschoben, dass das Ende von *e*

Fig. 112.

Fig. 113. auf dem Ende *l* des Halbkreises, das Ende von *d* auf *g* ruht, so ist die Richtung des Stromes in der Leitung *r* umgekehrt.



Die Construction des Gyrotrops von Bertin²⁾, Fig. 111, ergibt sich unmittelbar aus der Zeichnung.

Häufig wird auch 302 der Stöpselumschalter, Fig. 112, benutzt. Er besteht aus vier auf einem Brett von Holz

oder Kautschukmasse befestigten Metallplatten *a*, *b*, *c*, *d*, von denen *c* und *d* mit den Polen der Säule, *a* und *b* mit der Leitung durch Klemm-

¹⁾ Dujardin, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 9, 110; Pogg. Ann. 60, 407, 1844. — ²⁾ Bertin, Nouveaux Opuscules de Physique, p. 46, Strassburg 1865.

schrauben verbunden sind. Zwischen die Platten lassen sich Metallstöpsel, Fig. 113 (a. v. S.), einsetzen. Werden sie in die Löcher 1 und 2 eingefügt, so geht der Strom in der Leitung von a nach b ; werden sie in die Löcher 3 und 4 eingefügt, in umgekehrter Richtung.

Es hat keine Schwierigkeit, eine grosse Menge Abänderungen an diesen Apparaten vorzunehmen, und es sind noch manche, zum Theil sehr sinnreiche Constructionen ¹⁾ angegeben. Die hier angeführten Apparate möchten sich besonders durch ihre Einfachheit empfehlen.

- 303 Will man die Stromesrichtung oft hinter einander in einem Theile der Schliessung wechseln lassen, so kann dazu der Gyrotrop von Gruei und auch folgende Vorrichtung, Fig. 114, dienen ²⁾.

Auf eine in der Mitte durch eine nichtleitende Schicht durchbrochene und in metallenen Lagern laufende, metallene Axe ab sind zwei Metall-

Fig. 114.

räder c und d aufgesetzt, deren Ränder abwechselnd mit zwei Reihen von nichtleitenden Segmenten von Holz, Ebonit, Elfenbein ausgelegt sind. Gegen die Räder schleifen die mit den gleichnamigen Klemmschrauben verbundenen Federn $efgh$, von denen e und h , f und g leitend verbunden sind. Zwischen den Klemmschrauben e und g wird der Theil r

¹⁾ De Fauconpret, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 36, 165, 1851; Pogg. Ann. 88, 590. Knorr, Pogg. Ann. 90, 177, 1853. Billet, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 42, 168, 1854. Clarke, Silliman Journ. 33, 224; Dove's Rep. 8. 32. Oersted und Etter, Feilitzsch, Fernwirkungen, S. 15. Daguin, siehe dessen Traité élément. de physique, p. 629. Kuhn, siehe dessen angewandte Elektrizitätslehre, S. 397, 1866. Carl, Pogg. Ann. 127, 640, 1864 u. a. f. Vergl. auch Carl's Rep. 4, 342, 1868. R. Ewald, Pflüger's Archiv 42, 467, 1889. Beibl. 13, 170. — ²⁾ Aehnlich wie Jacobi, Pogg. Ann. 36, 366, 1835.

der Leitung, in welcher der Strom sich umkehren soll, eingefügt. Man verbindet die Pole der Säule durch die Klemmschrauben *l* und *m* mit den metallenen Lagern der beiden Hälften der die Metallräder *c* und *d* tragenden Axe. Beim Drehen der Räder durch die Kurbel *n* wechselt dann die Stromesrichtung in *r*.

Ein ähnlicher Apparat ist Poggendorff's Inversor ¹⁾.

304

Ein Holz-, Elfenbein- oder Ebonitrad *A*, Fig. 115, ist, beiderseits mit Kupferplatten *b*, *c* belegt, von denen abwechselnd Kupferstreifen *d*, *e*

Fig. 115.

über die Peripherie des Rades übergreifen. Die Platten *b*, *c* sind mit den beiden, von einander isolirten Hälften der metallenen Axe des Rades *A* verbunden. Gegen letztere schleifen die mit den Polen der Säule verbundenen Federn *f*, *g*; gegen die Peripherie des Rades *A* die um den Abstand *d* *e* verschieden langen Federn *h*, *i*, zwischen denen die Leitung *r* eingeschaltet wird. Beim Drehen des

Rades wechselt die Richtung des Stromes in *r*. — Verbindet man nur *f* und *h* mit den Polen der Säule, so dient der Apparat beim Drehen als Stromunterbrecher.

Man hat auch mannigfache Apparate erfunden, um schnell eine Anzahl von Elementen einer Säule hinter einander und neben einander zu verbinden. Sie sind meist dem Principe nach der in dem Capitel Polarisation beschriebenen Wippe von Poggendorff analog construiert. Man verbindet die von den Polen der einzelnen Elemente ausgehenden Drähte mit Quecksilbernäpfen oder Klemmschrauben, die auf einem Brett befestigt sind, und die man durch verschiedene, auf die eine oder andere Art eingelegte, oder besser zusammen an einem Brette befestigte Kupferdrähte verbinden kann ²⁾. Die meisten dieser Apparate sind indess im Laboratorium wenig zur Anwendung gekommen, einmal, weil man selten in den Fall kommt, solche Umänderungen der Schliessung sehr schnell vornehmen zu müssen, dann auch, weil die Apparate namentlich bei Ver-

¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 45, 385, 1838. — ²⁾ Bothe, Pogg. Ann. 109, 383, 1860. Carl, Carl's Repert. 2, 27, 1867. Stöhrer (Pachytrop), Müller's Phys., 7. Aufl., 2, 220, 1868.

. meidung d
 werden. .
 sehenen A
 haben, äh
 beschreibe
 Für
 Laden und
 neuerdings

¹⁾ Ein
 von O. E.

Drittes Capitel.

Das Ohm'sche Gesetz und Folgerungen aus demselben.

1. Einleitung.

Wir haben §. 37 erwähnt, dass, wenn man die Conductoren einer 306 Elektrisirmaschine durch ein Galvanometer unter sich oder mit der Erde verbindet und die Scheibe der Elektrisirmaschine dauernd dreht, die Magnetnadel des Galvanometers abgelenkt wird. Wird zwischen dem Galvanometer und dem Conductor die Leitung an einer Stelle durch ein Funkenmikrometer unterbrochen, zwischen dessen Kugeln beim Erregen der Elektrisirmaschine Funken in sehr schneller Aufeinanderfolge überschlagen, so findet noch ebenso die Ablenkung der Magnetnadel des Galvanometers statt. Nach den Angaben des §. 91 u. flgde. könnten wir aus der Gestalt des Conductors und des Funkenmikrometers die Elektricitätsmenge in absolutem, elektrostatischem Maasse (§. 70 u. flgde.) berechnen, welche bei jeder Entladung des Funkenmikrometers übergegangen ist, also auch die gesammte Elektricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit, z. B. in einer Secunde, bei der Magnetnadel vorbeigeflossen ist.

Werden die Kugeln des Funkenmikrometers einander genähert oder von einander entfernt, so finden die Entladungen schneller oder langsamer nach einander statt. Ist dabei die gesammte, während der Entladungen in einer Secunde durch die Leitung hindurchgegangene Elektricitätsmenge unverändert geblieben, so ist es auch die Ablenkung der Magnetnadel, vorausgesetzt nur, dass der zeitliche Abstand der Entladungen gegen die Schwingungsdauer der Nadel sehr klein war. Nähern wir die Kugeln bis zur Berührung, und bleibt hierbei die Ablenkung der Nadel ebenfalls ungeändert, so können wir schliessen, dass nun auch continuirlich dieselbe Elektricitätsmenge durch die Leitung abgeflossen ist, wie vorher.

Wird die Scheibe der Elektrisirmaschine schneller gedreht, so dass bei unveränderter Stellung des Funkenmikrometers die Zahl der Funkenübergänge in demselben die n -fache wird, wie vorher, so ist auch die

durch das Galvanometer hind und ebenso die Tangente der Ausschläge die Ablenkung soll, die ablenkende Kraft d

Die Kraft, mit welcher einen continuirlichen oder im oft unterbrochenen elektrisc demselben in der Zeiteinheit menge proportional ¹⁾).

Wir bezeichnen diese oder Intensität des elek

Da nach den obigen Angaben diese Elektricitätsmenge in absolutem, elektrostatischem Maasse zu messen ist, kann als Einheit der Intensität die Intensität eines Stromes bezeichnet werden, durch welchen in der Zeiteinheit (einer Secunde) die Einheit der Elektricitätsmenge durch die Querschnitte der Leitung hindurchgeführt wird.

Aus den Ablenkungen des in die Leitung eingeschalteten Galvanometers lässt sich hiernach die Intensität in absolutem Maasse messen.

- 307 Nach §. 251 bringt der Strom einer galvanischen Säule, der durch das Galvanometer geleitet wird, in gleicher Weise Ablenkungen seiner Nadel hervor, wie der Strom der Elektrisirmaschine. Auch hier messen dieselben die in der Zeiteinheit durch das Galvanometer in dem Strom hindurchgehenden Elektricitätsmengen bzw. die Intensität des galvanischen Stromes.

Wir haben bereits §. 251 erwähnt, dass diese Messung auch durch Bestimmung der in der Zeiteinheit vom Strom zersetzten Wassermenge geschehen kann, welche der die Nadel ablenkenden Kraft desselben, d. h. seiner Intensität, ebenfalls direct proportional ist.

- 308 Zwischen dem Strome der Elektrisirmaschine und dem einer galvanischen Kette oder Säule besteht indess in quantitativer Beziehung ein wesentlicher Unterschied.

In der Elektrisirmaschine wird durch eine bestimmte Arbeit in der Zeiteinheit eine bestimmte Elektricitätsmenge ξ wir durch Veränderung jener äusseren Arbeit verändern können in derselben Zeit auch durch die ganze Leitung abfliesst, so dass ihre Leitfähigkeit genügt, um die erzeugten Elektricitäten

¹⁾ Wird eine Leydener Batterie durch ein Galvanometer entladen, so zeigt der Elektricitätsstrom im Verhältniss zu ihrer Schwingungsdauer nur äusserst kurze Zeit auf seine Nadel. Auch dann lässt sich die gesammte bei der Nadel vorbeifliessende Elektricitätsmenge, d. h. die Gesammtintensität des Elektricitätsstromes aus der Ablenkung berechnen und z. B. zeigen, dass sie von der Grösse und Gestalt der Batterie unabhängig und nur der Elektricitätsmenge darin proportional ist.

rend der Zeit ihrer Erregung fortzuführen, so dass keine Stauung derselben eintritt. Dies ist bei Anwendung der gewöhnlichen metallischen Leitungen stets der Fall und bei den besser leitenden Flüssigkeiten ebenfalls. Unter dieser Bedingung ist in dem ganzen Leitungskreise der Elektrisirmaschine die Intensität des Stromes an allen Stellen die gleiche; sie ist nur von der erregten Elektrizitätsmenge, nicht aber von der Natur der Leiter abhängig. (Das Nähere siehe im Capitel Elektrisirmaschine.)

Nur wenn an einer Stelle die Leitung in verschiedene längere und kürzere Parallelleitungen aus verschiedenem Material und von verschiedenem Querschnitt geformt wird, in welche Galvanometer eingefügt sind, kann sich der Elektrizitätsstrom zwischen denselben nicht gleichförmig vertheilen.

Anders als bei dem durch eine äussere Arbeit gelieferten Elektri- 309
citätsstrom der Elektrisirmaschine verhält es sich bei dem Strom der galvanischen Kette. Die an ihren Polen gebildete Potentialdifferenz der Elektrizitäten gleicht sich in den Leitern aus; die Potentialdifferenz wird aber, indem die ausgeglichenen Elektrizitäten durch die Processe in der Kette sofort wieder hergestellt werden, unverändert erhalten. Die Quantität Elektrizität, welche hierzu in der Zeiteinheit von der Kette geliefert wird und die Leitung durchströmt, d. h. die Stromintensität, hängt wiederum von der Schnelligkeit des Ausgleichs der Elektrizitäten in der Leitung selbst, also von der Natur der letzteren ab.

Es ist demnach nöthig, zu untersuchen, wie sich die Intensität des Stromes einer Säule oder Kette in ihrem ganzen Schliessungskreise vertheilt, und in welcher Weise sie abhängig ist von der Grösse der elektromotorischen Erregung und der Natur der vom Strome durchflossenen Leiter.

2. Ohm'sches Gesetz. Empirische Begründung. Einheiten der Constanten.

Wir betrachten zuerst nur solche Schliessungskreise, in denen der 310
Strom einen einzigen ungetheilten Weg durchläuft, der Querschnitt jedes einzelnen Leiters darin constant bleibt, und an den Berührungsstellen verschieden dicker Leiter keine Störungen des Elektrizitätsflusses eintreten.

Die Intensität des galvanischen Stromes in verschiedenen Theilen seiner Leitung ist überall dieselbe.

Schon Barlow ¹⁾ hat gezeigt, dass eine über der Mitte oder den Enden eines 838 Fuss (255 m) langen, mit den Polen einer Säule verbundenen Drahtes aufgehängte Magnethadel gleich stark abgelenkt wird.

¹⁾ Barlow, Schweigg. Journ. 44, 367, 1825.

Umfassender hat Fechner¹⁾ den aufgestellten Satz bewiesen. Er höhle in einem Brett, Fig. 116, eine schmale Rinne aus, lege an einander gelöthete Blechstreifen von verschiedenem Metall und verschiedener Breite hinein, und fülle einen Theil der Rinne mit Quecksilber. Er

Fig. 116.



stellte das Brett so auf, dass die Rinne von Ost nach West lief, und schaltete die in ihr befindlichen Körper in den Kreis der Säule ein. Hängte er eine Magnetnadel, deren

Länge gegen die Breite der Streifen gross war, in gleichem Abstände über ihnen auf, so nahm ihre, ohne Einwirkung des Stromes beobachtete Schwingungsdauer über allen Streifen um gleich viel zu.

Leitet man den Strom einer Säule *S*, Fig. 117, zu den in der Nord-Südlinie liegenden Quecksilbernäpfen *A* und *C*, schaltet sodann zwischen den Quecksilbernäpfen *C* und *B* einen etwa 1 cm dicken und 20 bis 30 cm langen Kupferstab *KK*₁, zwischen *B* und *A* eine mit Kupfervitriollösung oder verdünnter Schwefelsäure gefüllte Glasröhre *G G*₁ von denselben inneren Dimensionen wie der Kupferstab, in deren Enden Kupfer- und Platindrähte hineinragen, und hängt über dem Stabe *KK*₁ eine Magnetnadel *M* auf, so wird dieselbe aus ihrer Ruhelage abgelenkt. Diese Ablenkung bestimmt man am besten durch Beobachtung des Spiegelbildes einer Scala

Fig. 117.

in einem an der Magnetnadel befestigten Spiegel vermittelt eines gegenübergestellten Fernrohres (vergl. §. 44). Vertauscht man die Lage des Kupferstabes und der Glasröhre, so dass letztere unter die Magnetnadel zu liegen kommt, so wird dieselbe ebenso stark abgelenkt wie vorher²⁾. — Hierbei kann die Flüssigkeit auch in eine Kautschukröhre gefüllt sein, die gleichzeitig mit einem neben ihr liegenden Draht spiralförmig um einen Rahmen gewunden ist, in welchem die Nadel nach Art einer Galvanometernadel schwebt. Wird der Strom hinter einander in

¹⁾ Fechner, Maassbestimmungen, S. 27, 1831 (siehe auch Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 32, 428, 1826. — ²⁾ G. Wiedemann, Galvanismus, 1. Aufl., 1, 97, 1861.

entgegengesetzter Richtung durch den Draht und die Röhre geleitet, so wird die Nadel nicht abgelenkt. Dies gilt für die verschiedensten Intensitäten der hindurchgeleiteten Ströme¹⁾. Diese einfachen Versuche genügen, um zu zeigen, dass auch in den, in den Stromkreis eingefügten Flüssigkeiten die Intensität des Stromes dieselbe ist, wie in den von ihm durchströmten festen Leitern.

Eine complicirtere Vorrichtung zu demselben Zweck, bei der die Röhren mit der Flüssigkeit durch einen parallelepipedischen Kasten mit Kupferelektroden an den Enden ersetzt war und die Wirkung des Stromes in der Flüssigkeit (Kupfervitriollösung) durch Rechnung ermittelt werden musste, hat R. Kohlrausch²⁾ mit gleichem Erfolge benutzt.

Auch in den Flüssigkeiten des den Strom erzeugenden 311 Elementes hat derselbe die gleiche Intensität, wie in den übrigen Theilen der Leitung. — Um dies zu beweisen, ersetzt man z. B. die Glasröhre $G G_1$ des Apparates (Figur 117) durch eine andere Glasröhre von denselben Dimensionen, welche in der Mitte durch eine Wand von porösem Thon in zwei gleiche Hälften getheilt ist. Man füllt die eine Hälfte mit Kupfervitriollösung und schliesst sie durch einen Kork, an welchem im Inneren des Rohres eine Kupferplatte vermittelt eines durch denselben hindurchgehenden Kupferdrahtes befestigt ist. Ebenso füllt man die andere Hälfte des Rohres mit verdünnter Schwefelsäure und schliesst sie durch einen ähnlichen, mit einer amalgamirten Zinkplatte versehenen Kork. Man legt dieses so vorgerichtete Daniell'sche Element an die Stelle der Glasröhre $G G_1$ zwischen die Quecksilbernäpfe A und B , verbindet die Näpfe A und C durch einen in einen weiten Bogen gebogenen Draht und beobachtet die Ablenkung der Magnetnadel M . Bei Vertauschung der Lage des Kupferstabes KK_1 und der des Elementes bleibt die Ablenkung der Magnetnadel ungeändert.

Hierbei kann man, in gleicher Anordnung wie oben, auch die das Element darstellende Röhre (von Kautschuk) neben dem Draht in Spiralform um die Magnetnadel legen. Der beide in entgegengesetzter Richtung durchfliessende Strom lenkt dann die Nadel nicht ab.

Wir untersuchen zunächst empirisch, in welcher Abhängigkeit 312 die Intensität des Stromes steht:

- 1) von dem Wege, welchen die Elektrizitätsmengen in ihm zu durchlaufen haben;
- 2) von den in seinem Schliessungskreise wirkenden elektromotorischen Kräften.

¹⁾ Schiller u. Colley, Pogg. Ann. 155, 467, 1875. Auch Cooke, Chem. News 40, 22, 1879; Beibl. 3, 622. — ²⁾ R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 97, 401, 1856.

Ende stellen wir i
e Kohlenplatte und
llei auf. Die Platte
sten bis zu einer be
und Chromsäure (S
wefelsäure). — W
(in der Figur schem
en Quecksilbernapf
ferdrähte v und w
Tangentenbussole.
estimmen wir mögl
des so entstehende
A geändert hat,
Intensität des Str
ändern wir den Kr
iner anderen Stelle

von der Zinkplatte ~~umgekehrt~~ ^{umgekehrt} ~~ist~~ ^{ist} ~~die~~ ^{die} ~~folgende~~ ^{folgende} ~~zusammen~~ ^{zusammen}
e des Drahtes w , statt in den Quecksilbernapf s , in den
nd senken in s und t die Enden eines Kupferdrahtes, der
aber $n - 1$ mal so lang ist, als die Leitungsdrähte v und w
t der Tangentenbussole zusammengenommen.
h ist die elektromotorische Erregung in dem Elemente nicht
r der Weg, den die Elektrizität durch die Leiter zu durch-
jedem derselben auf die n fache Länge des früheren gebracht.
t der Nadel der Tangentenbussole giebt uns in diesem Falle
Intensität des Stromes nur der n te Theil der früheren ist.
sensität des galvanischen Stromes ist demnach
gleichen Verhältnissen der Länge des von ihm
ten Weges umgekehrt proportional.
in annehmen, dass die Leiter dem Strome einen gewissen,
nauer zu definirenden „Widerstand“ darbieten, den er bei
gange zu überwinden hat. — In demselben Verhältnisse.
derstand grösser wird, muss sich die Intensität des galva-
es vermindern. — Wir folgern also aus unserem Versuche.

Der Widerstand des Schliessungskreises entspricht unter sonst gleichen Umständen der Länge der einzelnen in ihm vereinten Leiter; und weiter:

Der Widerstand der einzelnen Leiter ist ihrer Länge direct proportional.

Fügen wir in den die Säule schliessenden Draht ein bestimmtes 313 Stück Silberdraht ein, an dessen Enden ganz kurze und dicke Stücke von amalgamirtem Kupferdraht gelöthet sind, indem wir den Draht w , statt in den Quecksilbernapp s , in den Napf t tauchen lassen, und in diesen und s die Enden des Silberdrahtes einsenken, so beobachten wir eine Verminderung des Ausschlages der Magnetnadel in der Bussole. Nehmen wir statt des eben eingeschalteten Drahtes einen Silberdraht von n fachem Querschnitt und gleicher Länge, so wird dadurch der Ausschlag der Nadel, d. h. die Intensität des Stromes, weniger vermindert. Wollen wir die Verminderung ebenso gross machen wie vorher, so müssen wir von dem Draht vom n fachen Querschnitt ein n mal so langes Stück in den Schliessungskreis einfügen, wie von dem ersten Draht vom einfachen Querschnitt. — Danach bietet der n mal dickere Draht bei n facher Länge dem Strome einen gleichen Widerstand dar, wie der dünnere.

Bei gleicher Länge und gleichem Material ist also der Widerstand der Drähte ihrem Querschnitt umgekehrt proportional.

Wird hierbei einer der eingeschalteten Drähte flach geklopft und nachher durch Ausglühen auf seine frühere Härte zurückgebracht, so ist sein Widerstand ungeändert.

Der Widerstand ist also von der Gestalt des Querschnittes unabhängig.

Ersetzen wir endlich den in den Stromkreis eingefügten Silberdraht 314 durch einen ebenso dicken und langen Neusilberdraht, so vermindert letzterer den Ausschlag der Magnetnadel und die Intensität des Stromes viel stärker als ersterer. Soll durch den Silberdraht die gleiche Wirkung erzielt werden, so müssen wir von demselben ein etwa 20 mal längeres Stück in den Stromkreis einfügen als vom Neusilberdraht. Der Neusilberdraht leistet also bei gleicher Länge dem Strome einen 20 mal so grossen Widerstand als der Silberdraht. Ersetzen wir den Neusilberdraht durch Drähte von anderem Metall, so können wir ihren Widerstand auf gleiche Weise mit dem des Silberdrahtes vergleichen, und erhalten verschiedene Zahlenwerthe, welche uns das relative Verhältniss der Widerstände der verschiedenen Drähte gegen den eines Silberdrahtes von gleichen Dimensionen angeben. Wir bezeichnen diese Zahlenwerthe mit dem Namen der specifischen Widerstände der Körper, oder auch ihre reciproken Werthe mit dem Namen der relativen Leitungsfähigkeiten oder Leitfähigkeiten, indem wir z. B. ebensowohl sagen, dass Neusilber

Ohm'sc

10mal so grossen Widerstand als Silber die Elektrizität zu finden so als ungefähre Werthe des Silbers = 100 gesetzt.

Silber	
Käuflicher Kupfe	
Gold (käuflches	
Messing . . .	
Eisen	
Zinn	
Platin	
Blei	
Neusilber . . .	

s den obigen Ausführungen.
 e Widerstände der Dr
 nden ihren specifisch
 relativen Leitungsfäh

tt eines Drahtes könnten v
voll Quecksilber, in dess
inder voll Zinksulfatlösun
n sind, einschalten, und au
tensität erzeugen, indem
ten. Wir können somit au
sigkeiten bestimmen. Der
nkvitriol etwa 150 000 ma

sehen wir die bisher aufgestellte Formel für den Widerstand eines Körpers von der Länge l und seinem specifischen Widerstand ϱ umgekehrt proportional zu l , daher die Länge des Körpers l mit dem Widerstand $= \varrho$, sein

10

nn ist für $l = 1$ und $q =$
zeichnen wir den Widersta
ten Dimensionen als Ein
liebigen Körpers nach der
ausdrücken.

n bezeichnete früher die Länge eines in den Stromkreis reducirte Länge dieses

Man kann so durch Messung der Länge, des Querschnittes und des specifischen Widerstandes der einzelnen Theile des Kreises eines Stromes ihre Widerstände bestimmen und aus ihrer Summe den Gesamtwiderstand finden, welchen der galvanische Strom auf seinem Wege erleidet. Verändert man dann auf irgend eine Weise den Stromkreis, ohne indess die ursprüngliche Elektricitätserregung oder elektromotorische Kraft zu vermehren oder zu vermindern, so findet man:

die Intensität des Stromes ist dem Gesamtwiderstande der Leitung umgekehrt proportional.

Wir ändern jetzt die elektromotorische Kraft im Stromkreise. Wir 316 setzen zwischen die Kohlen- und Zinkplatte unseres Elementes (Fig. 118) eine durch festes Aufeinanderpressen zweier ganz dünner Kohlen- und Zinkplatten gebildete Doppelplatte in den Trog so ein, dass sie ihre Kohlenseite der Zinkplatte zukehrt. Dadurch ändert sich der Widerstand des ganzen Kreises kaum merkbar, wohl aber hat sich die elektromotorische Kraft verdoppelt. Zugleich zeigt die in den Stromkreis eingeschaltete Tangentenbussole die doppelte Intensität an.

Würden wir statt durch eine Doppelplatte, durch Einschaltung mehrerer Doppelplatten, ohne den Widerstand des Kreises zu ändern, die elektromotorische Kraft vervielfachen, so würde die Intensität ebenfalls die n -fache.

Demnach ist bei gleichem Widerstande des Schliessungskreises die Intensität des Stromes der elektromotorischen Kraft direct proportional.

Füllen wir den Trog der Erregerzelle nur zur Hälfte oder zum Drittel mit der Flüssigkeit, so ist dadurch der Widerstand darin auf das Doppelte und Dreifache vermehrt. Um den Widerstand im ganzen Umkreise des Stromes auf das frühere Maass zurückzuführen, müssen wir einen Theil der metallischen Leitung ausschalten, dessen Länge wir nach den früheren Angaben bestimmen können. Ist dies geschehen, so ist auch die an der Tangentenbussole abgelesene Intensität des Stromes ungeändert. Dies kann aber nur stattfinden, wenn auch die elektromotorische Kraft die gleiche geblieben ist.

Mithin ist die elektromotorische Kraft von der Grösse der Erregerplatten unabhängig.

Setzen wir an Stelle unseres Elementes andere Elemente, so sind, wenn wir den Widerstand ihrer Schliessungskreise gleich machen, die Intensitäten der Ströme den elektromotorischen Kräften direct proportional. Wir können mithin die elektromotorischen Kräfte der verschiedenen Elemente mit einander vergleichen.

Wir werden die genauere Bestimmung, sowohl der Widerstände wie der elektromotorischen Kräfte, in den folgenden Capiteln behandeln.

Vereinigen wir die bisher gefundenen Gesetze, so ist die Intensität des galvanischen Stromes der Summe der elektro-

sch

mm

t I

sur

W

dior

eich

nsitz

romotorischen Kräfte im Schliessungskreise mit . . . $e_1, e_2 \dots$
erstände der einzelnen Theile desselben mit . . . $w_1, w_2 \dots$
ngen mit $l_1, l_2 \dots$
rschnitte mit $q_1, q_2 \dots$
cifischen Widerstände mit $\varrho_1, \varrho_2 \dots$
eichnen die Summe aller e mit E , die Summe aller w mit W .

$$I = \text{const.} \frac{\Sigma(e)}{\Sigma(w)} = \text{const.} \frac{\Sigma(e)}{\Sigma\left(\frac{l}{q} \varrho\right)} = \text{const.} \frac{E}{W}.$$

ses Gesetz, welches in der Lehre vom Galvanismus die erste Stelle
t, ist nach dem Namen seines Entdeckers „Ohm“ das Ohm's-
gesetz benannt worden ¹⁾.

selbe ergibt zunächst die Proportionalität zwischen I und E , W .
an aber die Einheiten von E und W so, dass für $E = 1$ und
, auch $I = 1$ ist, so ist $\text{const.} = 1$ und das Ohm'sche Gesetz
an:

$$I = \frac{E}{W}.$$

man häufig auf die Benutzung einer bestimmten Säule ange-
st und nur den übrigen Schliessungskreis ändert, so pflegt man
ne der Widerstände in zwei Theile zu zerlegen, in den sogenannten
lichen oder inneren Widerstand w_i , welcher den Widerstand
säule selbst ausdrückt, und in den unwesentlichen, äusseren
und w_a des übrigen Schliessungskreises, so dass die Ohm'sche
sich nun schreibt:

$$I = \frac{E}{w_i + w_a}.$$

sser den in der Ohm'schen Formel angewendeten Begriffen der
it, der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes bedient
n häufig noch des Begriffes der Dichtigkeit des Strom
zeichnet damit den Quotienten aus der Intensität des Str
on Querschnitt des von ihm durchflossenen Leiters. Die S

¹⁾ Ohm, Die galvanische Kette, 1827. — ²⁾ Jacobi, Pogg. Ann. 48, 44,

ichtigkeit ist also der durch die Einheit des Querschnittes der Leiter in der Zeiteinheit hindurchgehenden Elektricitätsmenge gleich.

In der Ohm'schen Formel sind die Einheiten der Constanten beliebig zu wählen. Bezeichnen wir als mechanische (elektrostatische) Einheit der Elektricitätsmengen diejenigen Mengen, welche, in der Entfernung Eins auf einander wirkend, der mit ihnen verbundenen Masseneinheit (der Masse eines Grammes) die Beschleunigung Eins (ein Centimeter) ertheilen, so können wir die mechanische Einheit der elektromotorischen Kraft einer Kette als eine solche feststellen, bei der das Potential der freien Elektricitäten auf einen Punkt im Inneren der mit dem nicht abgeleiteten Pol der Kette verbundenen Körper in dem angegebenen Maasse gleich Eins ist.

Verbindet man also z. B. die Pole mit einem absoluten Elektrometer von Sir W. Thomson, so ist dadurch auch die elektromotorische Kraft der Kette in mechanischem Maasse zu bestimmen.

Als elektrostatische Einheit der Stromintensität haben wir schon oben die Intensität eines Stromes definirt, durch welchen in der Zeiteinheit die Einheit der Elektricitätsmenge durch jeden Querschnitt der unverzweigten Leitung geführt wird.

Man bezeichnet dann als elektrostatische Einheit des Widerstandes den Gesamtwiderstand eines Schliessungskreises, in welchem eine elektromotorische Kraft Eins einen Strom von der Intensität Eins hervorruft.

Häufig wurden indess wegen der Schwierigkeit der experimentellen 318 Messung in jenen Einheiten andere, empirische Einheiten der Constanten gewählt, so als Einheit der elektromotorischen Kraft, die meist mit dem Buchstaben „*D*“ bezeichnete Kraft eines Daniell'schen Elementes: Zink, concentrirte möglichst neutrale Zinkvitriollösung, concentrirte Kupfervitriollösung, Kupfer. Als Einheit der Intensität wurde die eines Stromes genommen, welcher in einer Secunde (Minute) 9 mgr (bezw. 540 mgr)¹⁾ Wasser zerlegt; als Einheit des Widerstandes die mit „*QE*“ oder „*SE*“ bezeichnete, von W. Siemens eingeführte Quecksilber-einheit oder Siemenseinheit, d. h. der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 m Länge mit 1 qmm Querschnitt bei 0° C.

Sind zwei dieser Einheiten beliebig angenommen, so ist nach der Ohm'schen Formel die dritte bestimmt.

Neuerdings sind allgemein die aus den elektromagnetischen Wirkungen 319 des Stromes abgeleiteten Einheiten eingeführt worden. Wir können dieselben erst am Schlusse des Werkes genauer definiren und im Zusammenhange mit den übrigen Einheiten besprechen. Nach den letzten Beschlüssen

¹⁾ Abweichend von der üblichen Bezeichnung wollen wir 1 Gramm mit 1 grm, 1 Milligramm mit 1 mgr bezeichnen, um g für die Beschleunigung für die Schwerkraft zu verwenden.

des elektrischen Congresses zu Paris Ostern 1885, bei welchen für alle Messungen das Centimeter, das Gramm und die Secunde als Grundeinheiten angenommen wurden (das C-, G-, S-System), ist als Einheit des Widerstandes das „Ohm“ (O), als Einheit der elektromotorischen Kraft das „Volt“ (V), als Einheit der Intensität der Stromstärke, welche von einem Volt in einem Kreise von einem Ohm Widerstand erzeugt wird, das „Ampère“ (A)¹⁾, angenommen worden. Ausserdem nennt man ein „Coulomb“ (C) die Elektrizitätsmenge, welche in einem Strome von einem Ampère in der Secunde den Querschnitt der Leitung durchfliesst, und „Farad“ (F) die Capacität eines Condensators, welcher durch die Elektrizitätsmenge eines Coulomb zum Potentialniveau eines Volt geladen wird.

Je eine Million dieser Einheiten werden als grössere Einheiten durch Vorsetzung des Wortes „Mega“, je ein Milliontel derselben als kleinere Einheiten durch das vorgesetzte Wort „Mikro“ charakterisirt (also z. B. Megohm, Mikrohm, Megavolt u. s. f.).

320 Diese Einheiten sind von den elektromagnetischen Beziehungen des Stromes abgeleitet. Die in die Praxis eingeführten gesetzlichen Einheiten weichen freilich ein wenig von den durch Versuche als den wahrscheinlichsten bestimmten Werthen ab; man hat aber zunächst für das Ohm einen abgerundeten Werth angenommen. Dann ist

1 Ampère gleich 1 Volt/1 Ohm.

Wir wollen vorläufig diese Einheiten mit anderen empirischen Einheiten vergleichen.

1 Ohm ist gleich dem Widerstande einer Quecksilbersäule von 106 cm (nach den neuesten Satzungen 106,3 cm) Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0°.

Als absoluten Widerstand bezeichnet man zuweilen den Widerstand eines Würfels einer Substanz von 1 cm Kante in der Richtung dieser Kante, ausgedrückt in Ohms.

Ist der specifische Widerstand der Substanz gegen den des Quecksilbers gleich ϱ , so ist der absolute Widerstand $(\varrho) = \varrho / (106 \cdot 100)$ Ohm.

1 Volt verhält sich zu der elektromotorischen Kraft eines Elementes von Latimer Clark bei 15° wie 1:1,457; zu der eines Daniell'schen Elementes: galvanoplastisches Kupfer in concentrirter Kupfervitriollösung vom specif. Gew. 1,197, reines amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,075 bei 18°, wobei die Flüssigkeiten durch einen Heber verbunden sind, wie 1:1,177.

1 Ampère vermag in einer Secunde 0,09328 mg Wasser zu zersetzen, oder in derselben Zeit aus Silberlösungen 1,1183 mg Silber abzuscheiden.

¹⁾ Von englischen Physikern früher auch Weber genannt.

1 Farad wird durch einen Condensator von bestimmter Form dargestellt.

Condensatoren von der Capacität „ein Mikrofarad“ werden z. B. von Siemens und Halske¹⁾ aus 140 bis 150 Glimmerplatten von 0,06 bis 0,09 cm Dicke hergestellt, welche bis auf einen Rand beiderseits mit Stanniolblättern von etwa 80 qcm Oberfläche auf beiden Seiten belegt und in Paraffin eingebettet sind. Die einen und die anderen Belegungen werden mit einander verbunden, so dass sie eine (doppelte) Oberfläche von je 2,3 qm bilden. An einzelnen Stellen sind Ableitungen nach aussen angebracht, so dass man dem Apparat auch kleinere Capacitäten entnehmen kann²⁾.

Die weiteren Beziehungen dieser Einheiten zu den elektrostatischen, mechanischen Einheiten werden wir erst später besprechen.

Das Ohm'sche Gesetz, welches wir in allgemeinen Umrissen aus 321 einfachen Experimenten abgeleitet haben, ist durch sorgfältige Untersuchungen in allen seinen Theilen auf das Vollständigste geprüft und bestätigt worden.

Schon vor Aufstellung desselben durch Ohm waren Beziehungen der Wirkungen des Stromes zu der Spannung an den Enden der Säule und den Dimensionen derselben erkannt worden.

Pfaff³⁾ fand z. B., dass die Stärke der Wirkungen der Volta'schen Säule von der Aenderung der feuchten Zwischenleiter, oder Abänderung der Berührungsflächen, also wahrscheinlich von der Leitfähigkeit, nicht aber von Abänderung der elektrischen Spannung abhängt; z. B. war die Polarität bei grossen und kleinen Platten gleich und auch bei Säulen mit Wasser, Kochsalzlösung, Salmiak- oder Potaschenlösung.

Beccaria⁴⁾ beobachtete, dass Röhren voll Wasser, welche in den Schliessungskreis einer Batterie eingefügt waren, den Schlag um so stärker hindurch liessen, je weiter sie waren. Sie leiten demgemäss besser. Ritter⁵⁾ schliesst daraus, dass dies auch für die Flüssigkeiten der Säule gilt und dieselbe entsprechend stärker wirkt, die Gasentwicklung, der Funken bedeutender wird. Er bemerkte, dass Säulen von 200 Elementen nicht im Verhältniss der Elementenzahl besser wirken,

¹⁾ Gef. Originalmittheilung. — ²⁾ Die Condensatoren von Muirhead bestehen aus 24 concentrischen Röhren, deren äussere 80 cm hoch und aussen 15 cm weit ist. Sie haben 0,8 mm Blechdicke. Ihr Durchmesser vermindert sich von aussen nach innen je um 2,5 mm. Die Röhren werden nach dem Inneren kürzer, so dass sie oben und unten einen Luftkegel frei lassen. Unten ruhen die Röhren auf drei Ebonitstücken, oben werden sie von der äusseren Hülle des Condensators getragen. Bei einer Ladung durch eine Quelle von 75 Volt war der Verlust der Ladung in der Minute bei zwei Condensatoren nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,2 und 0,6 Proc. (Glazebrook, Lum. électr. 38, 380, 1890; Beibl. 15, 216). — ³⁾ Pfaff, Gilb. Ann. 16, 284, 1802. — ⁴⁾ Beccaria, Priesley's Gesch. d. Elektr. Deutsch. S. 134, 1772. — ⁵⁾ Ritter, Gilb. Ann. 19, 22, 1805.

da die Güte der Leitung wegen der grösseren Höhe der Flüssigkeitsschicht geringer wurde.

Indess sind diese Versuche nur qualitative. Sie können auch nur als allererste Vorläufer der Entdeckung des Ohm'schen Gesetzes angesehen werden.

Versuchen von Oersted¹⁾, wonach die grössere oder geringere Erwärmung von Drähten durch den Strom ihrem Widerstande proportional sein sollte, folgten dann die direct zur Vergleichung der Widerstände angestellten Versuche von Davy²⁾. Er schloss eine Säule durch zwei parallele Schliessungsbogen, deren einer einen Wasserzersetzungssapparat, deren anderer die zu untersuchenden Drähte von verschiedener Dicke und verschiedenem Stoffe enthielt. — Die Leitfähigkeiten der Drähte waren gleich, sobald bei Verkürzung ihrer Länge im Wasserzersetzungssapparat die Gasentwicklung eben unmerkbar wurde, also die Intensität des Stromes auf ein Bestimmtes verringert war (wie Davy meinte, sobald der Draht die Säule vollständig entlud).

Ein runder und ein flach gewalzter Draht mussten hierbei von gleicher Länge genommen werden, wenn die Leitfähigkeit derselben gleich war. Die Leitfähigkeit ist also bei gleichem Querschnitt der Drähte von der Gestalt desselben unabhängig.

Mit Zunahme der Zahl der Elemente der Säule musste die Länge des Drahtes in demselben Verhältniss abnehmen (6 Zoll Platindraht von $\frac{1}{220}$ Zoll Dicke „entluden“ 10, 3 Zoll 20, $1\frac{1}{2}$ Zoll 40, 1 (2,6 cm) Zoll 60 Plattenpaare). — Bei gleicher Länge des Drahtes musste sein Gewicht, d. i. der Querschnitt, im gleichen Verhältniss zunehmen. (Wenn ein Draht von 1,13 grm Gewicht von einem Fuss Länge eine Batterie entlud, so waren zum Entladen von sechs Batterien sechs solcher Drähte parallel neben einander gelegt, oder ein Draht von gleicher Länge, aber 6,7 g Gewicht, erforderlich.) Danach sollte also das Leitungsvermögen der Länge umgekehrt, dem Gewicht, d. i. dem Querschnitt, nahezu direct proportional sein.

Diese Beziehung wurde von Becquerel und Ohm bestätigt.

Becquerel³⁾ theilte den Strom einer Säule in zwei Theile, welche die Windungen zweier gleicher, parallel auf den Rahmen eines Galvanometers gewundener Drähte ab und a_1b_1 in entgegengesetzter Richtung durchflossen und so die Magnetnadel desselben nicht ablenkten. Mit Hülfe von Quecksilbernäpfen wurden die zu vergleichenden Drähte als Nebenschliessungen, der eine zwischen den Enden a und b der einen, der andere zwischen den Enden a_1 und b_1 der anderen Windungsreihe des Galvanometers eingefügt. War der Widerstand beider Drähte gleich, so blieb die Nadel des Galvanometers auf Null. — Bei verschieden langen

¹⁾ Oersted, Schweigg. Journ. 20, 211, 1818. — ²⁾ Davy, Phil. Transact. 1821, 2, 433; Gilb. Ann. 71, 252. — ³⁾ Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 32, 420, 1826. Pogg. Ann. 8, 356.

Drähten von gleichem Stoffe mussten die Gewichte den Quadraten der Längen, also die Querschnitte den einfachen Längen derselben direct proportional sein.

Ohm ¹⁾ selbst hat einen Wismuthstab zwischen zwei Kupferdrähte 322 gelöthet und durch letztere eine Verbindung mit dem Galvanometer hergestellt. Die Löthstellen dieses „Thermoelementes“ wurden durch Eis und kochendes Wasser auf 0° und 100° erhalten und in den Schliessungskreis Drähte von Kupfer von 2 bis 130 Zoll (5,2 bis 357 cm) Länge und $\frac{7}{8}$ Linien (2 mm) Dicke eingeschaltet. Die in Folge des entstandenen Thermostromes aus ihrer Gleichgewichtslage abgelenkte Nadel des Galvanometers wurde durch Torsion des sie tragenden Fadens um eine messbare Anzahl von Graden in ihre frühere Lage zurückgeführt und so die ablenkende Kraft des Stromes und die derselben proportionale Intensität gemessen. Bezeichnet l die Länge der eingeschalteten Drähte, sind a und b Constante, so entsprach hierbei die Intensität i sehr genau der Formel:

$$i = \frac{a}{b + l}.$$

Zwei gleiche Messingdrähte, von denen der eine rund, der andere auf die mehr als siebenfache Breite platt gewalzt war, gaben bei Einschaltung in den Schliessungskreis des Thermoelementes gleiche Resultate.

Ferner wurden in den Schliessungskreis, der jetzt statt der Thermokette eine gewöhnliche galvanische Säule enthielt, Drähte von 0,12 bis 1,40 Linien (0,27 bis 3,16 mm) Dicke eingefügt. Der dünnere Draht wurde so lange verkürzt, bis die Stromintensität die gleiche wie beim dickeren wurde. Die Längen verhielten sich dabei wie die Querschnitte der Drähte.

Wurden ein bis acht gleiche Drähte parallel neben einander in den Stromkreis eingefügt, so änderte sich die Intensität ebenso, wie wenn nur ein einzelner Draht, aber von der Länge 1 bis $\frac{1}{8}$ eingeschaltet worden wäre.

Die Intensität bei Einfügung von zwei oder drei parallelen Leitern neben einander, deren Längen gleich m , n und p (1, 2 und 4 Fuss, etwa 0,33; 0,66; 1,32 u. s. w.) waren, ergab sich ebenso gross, wie wenn einzelne Leiter von der Länge


$$\frac{m n}{m + n} \quad \text{oder} \quad \frac{m n p}{m n + m p + n p}$$

eingeschaltet worden wären, ein Resultat, welches wir später aus dem Ohm'schen Gesetz ableiten werden.

¹⁾ Ohm, Schweigg. Journ. 46, 137, 1828; 49, 1, 1827. Aehnliche Versuche von Pouillet, siehe dessen Traité de Physique.

aus der Widerstand
 oscillirende Ströme d
 unabhängig ist (d
 e Grenze sinkt), is

ine vollständigere
 neuen Arbeiten v
 answerther sind, a
 Ketten und denn
 wurden. Fechn
 ischen Kasten mit
 rplatten eingesetzt

ie Intensität der durch diese Säulen erhaltenen Ströme wurde ge
 , indem sie durch Galvanometer geleitet wurden, welche entweder
 brachtwindungen aus Kupferdraht (Apparat A) besaßen, oder in
 n die Windungen nur durch ein  förmiges Blech ersetzt waren
 at B). Die magnetische Doppelnadel darin wurde so aufgehängt, das
 Nord nach Süd senkrecht auf der Richtung der Windungen ge
 war. Die Beobachtung der Schwingungszeiten N und N_1 der Nadel
 d nach dem Hindurchleiten des Stromes durch die Windungen der
 ometer giebt ein Maass für seine Intensität I (vergl. das Capit
 omagnetismus). Es ist

$$I = k \frac{N^2 - N_1^2}{N_1^2},$$

ine für jeden Apparat constante Grösse ist.

ach sich die elektromotorische Kraft der Ketten in Folge der chemisch
 ischen Zersetzung ihrer Lösungen und dadurch erfolgende Ablage
 on elektromotorisch wirkenden Gasen auf den Platten sehr schnell
 , so durfte nur die Dauer der ersten Schwingungen der Nadel
 htet werden.

ie Leitungsdrähte der Säule wurden in Quecksilbernäpfe geleitet,
 he auch die Enddrähte der Galvanometer oder der anderen, in
 romkreis einzuschaltenden Körper eingefügt wurden. Ander
 ilbernäpfe dienten dazu, verschiedene Theile der Leitung mit ein
 zu verbinden.

on den vielen und äusserst sorgfältig angestellten Versuchen wollen
 r einige wenige hervorheben, welche die Versuchsmethode kenn
 n und besonderes Interesse besitzen.

Die Säule von Zink-Kupferelementen mit Salmiaklösung wurde
 urch die Apparate A und B so geschlossen, dass sie sich „hinter
 er“ in der Schliessung folgten. Während die Kraft der Säule sich
 , wurden gleichzeitig die Schwingungszeiten der Nadeln in A

J. Z u b e r, Dissertation. Zürich 1885; Beibl. 10, 625. — ²⁾ F e c h n e r,
 atimmungen, 1831.

und B beobachtet und daraus die Werthe I/k berechnet; ihr Verhältniss blieb dabei constant (2,27 bis 2,43).

Ferner wurden die Apparate A und B parallel neben einander in den Stromkreis eingeschaltet; auch hier schwankte das Verhältniss der Werthe I/k in beiden Apparaten nur zwischen den Zahlen 1,97 bis 2,16. Dasselbe ergab sich aus vielen anderen Combinationen. Die Intensität des Stromes ändert sich demnach bei Aenderung der Kraft der Säule in den verschiedenen Theilen der Leitung gleich stark.

2. In den Schliessungskreis wurden Drähte von gleicher Dicke und gleichem Stoffe, aber verschiedener Länge l und nl eingeschaltet. Bezeichnet E die elektromotorische Kraft, W den constanten Widerstand, I, I_n die jedesmalige Intensität des Stromes, so muss, wenn das Ohm'sche Gesetz richtig ist:

$$\frac{1}{I} = \frac{W}{E} + \frac{lc}{E} \qquad \frac{1}{I_n} = \frac{W}{E} + \frac{nlc}{E}$$

sein, wo c eine von der Natur der eingeschalteten Drähte abhängige Constante ist.

Die aus diesen beiden Gleichungen entwickelten Werthe W/E und lc/E müssen dieselben bleiben, welchen Werth auch n erhält. Fechner fand dies vollständig bestätigt, als er zunächst dabei die elektromotorische Kraft E änderte, indem er in den Trog zwischen die an seinen Enden eingesenkten Platten mit ihren Flächen zusammengelöthete Doppelplatten von Zink und Kupfer einsenkte, die ihre Zinkseite der Kupferseite der vorhergehenden Platten zukehrten, oder indem er die Säure in der Säule concentrirter oder verdünnter nahm.

3. Auch bei Veränderung des Abstandes der Erregerplatten, also bei Veränderung von W , ergab sich ein ähnliches Resultat. Indess musste zu den Gesamtwiderständen in der Kette ein innerhalb gewisser Grenzen constanter Werth w addirt werden, um eine Uebereinstimmung der Beobachtung und Rechnung zu erhalten. Dieser Werth sollte durch einen „Uebergangswiderstand“ bedingt sein, den der Strom beim Uebergange aus der Flüssigkeit in die Erregerplatten und umgekehrt erfährt (s. das Capitel Polarisation).

4. a) Füllt man den Trog bis zu verschiedener Höhe und schaltet jedesmal wie in 2. verschiedene Drahtlängen in den Schliessungskreis ein, so bleibt der berechnete Werth lc/E nahe constant, woraus folgt, dass die elektromotorische Kraft E von der Grösse der Berührungsfläche der Flüssigkeit mit den Erregerplatten unabhängig ist.

b) Dies lässt sich noch auf eine andere Weise zeigen. Man füllt zwei Tröge, die eine gleiche Anzahl sorgfältig gereinigter Plattenpaare enthalten, mit derselben Flüssigkeit verschieden hoch und verbindet sie so, dass die letzte Zinkplatte des ersten Troges mit der ersten Zinkplatte des zweiten verbunden ist und die von den Kupferplatten kommenden

Drähte zu den Enden der Drähte des Galvanometers. Das Moment zeigt die Nadel des letzteren, dass beide Säulen erregten Ströme den ganz also auch ihre elektromotorische Kraft g .

5. Diese Gleichheit bleibt noch bei mit Wasser, der andere mit verdünnter Essigsäure, Salmiakwasser und Kupfervitriollösung. hält man bei Füllung eines Troges mit dem Verfahren ad 4. a) gleiche Werthe

Für gewisse Lösungen ist demnach die elektromotorische Kraft von der Natur und Concentration derselben in der Erregungszelle unabhängig. Freilich betrug hier der Zusatz an concentrirten Säuren und Salzen in Maximo nur $\frac{1}{40}$ des Wassers. — Bei anderen, namentlich concentrirteren Lösungen von Chlornatrium, Natriumcarbonat änderte sich der Werth der elektromotorischen Kraft.

6. Wird auf der einen Längsseite eines parallelepipedischen Troges eine Anzahl m in einer Ebene liegender Zinkplatten Z , auf der anderen eine gleiche Zahl Kupferplatten K aufgestellt und werden die Zinkplatten einerseits, die Kupferplatten andererseits mit einander, wie man sagt „neben einander“ und so mit dem Galvanometer T verbunden, so ist die Intensität des Stromes nach dem Ohm'schen Gesetz durch die Formel:

$$I_m = \frac{E}{\frac{W}{m} + nlc}$$

gegeben. Aus dieser Formel kann man die analogen Beziehungen ableiten, wie in Nr. 2. In der That ergaben die Versuche bei Anwendung verschiedener Zahlen der Platten den Werth W/E und lc/E constant.

7. Statt zwei Zinkplatten Z_1, Z_2 und zwei Kupferplatten K_1, K_2 in demselben Troge in der erwähnten Weise neben einander zu verbinden, kann man auch die Platten Z_1, K_1 und Z_2, K_2 in demselben Abstände in zwei verschiedene Tröge stellen, ohne bei gleicher Schliessung der Elemente neben einander und durch Verbindung mit dem Galvanometer die Wirkung zu ändern.

Ein Element von einfacher Oberfläche lässt sich also durch m neben einander verbundene Elemente von m mal kleinerer Oberfläche ersetzen.

8. Statt dieser Anordnung kann man auch die beiden Zinkplatten Z_1, Z_2 nur durch eine (Z) ersetzen (Fig. 119), dieselbe in die Mitte des oben erwähnten parallelepipedischen Troges stellen und die Kupferplatten K_1 und K_2 in dem gleichen Abstand wie vorher zu beiden Seiten der Zinkplatte aufstellen, beide mit einander und mit dem einen Ende der Drahtleitung zum Galvanometer, die Zinkplatte mit dem anderen Ende derselben verbinden. — Dies eine Element wirkt dann ebenso stark.

wie die zwei neben einander geordneten Elemente $Z_1 K_1$ und $Z_2 K_2$. Man spart bei dieser Anordnung die Hälfte der Zinkfläche. Eine Anordnung, wo umgekehrt eine Kupferplatte K zwischen zwei Zinkplatten Z_1 und Z_2 gestellt ist, hat die gleiche Wirkung.

9. Eine Reihe von drei Kupferplatten, zwischen denen zwei Zinkplatten stehen, wo je die Kupferplatten und die Zinkplatten mit einander verbunden sind, entspricht bei gleicher Schliessung einer Reihe von vier neben einander verbundenen Elementen von ebenso grossen Kupfer- und Zinkplatten, in denen die Abstände der Platten die gleichen, wie die jener

Fig. 119.

T

vereinten Kupfer-Zinkplatten sind; ebenso entspricht eine solche Combination von vier Kupfer- und drei Zinkplatten sechs Elementen u. s. f.

10. Werden n Elemente, deren Platten um eine gleiche Entfernung von einander abstehen, „hinter einander oder zur Säule“, d. h. so verbunden, dass die Zinkplatte des ersten mit der Kupferplatte des zweiten, die Zinkplatte des zweiten mit der Kupferplatte des dritten u. s. f. verbunden ist, und die Säule durch einen Draht von dem Widerstande w (den Widerstand des Galvanometers eingerechnet) geschlossen, so ist, wenn E und W die elektromotorische Kraft und den Widerstand eines Elementes bedeuten, jetzt die Intensität I des durch die Säule erhaltenen Stromes:

$$I = \frac{n E}{n W + w}.$$

Ist diese Formel richtig, so müssen nach einer ähnlichen Rechnung wie ad. 2., bei Veränderung von n die Werthe W/E und w/E constant bleiben, was die Versuche bestätigen. Bei Veränderung des Widerstandes w muss der Werth w/E sich proportional dem Werthe w verändern, was der Erfahrung entspricht.

Pouillet ¹⁾ schloss eine Becquerel'sche Kette (Zink in Zinkvitriol-325
lösung, Kupfer in Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, die Lösungen durch Goldschlägerhaut getrennt) durch eine Tangentenbussole und beob-

¹⁾ Pouillet, Compt. rend. 4, 267, 1837; Pogg. Ann. 42, 281.

achtete die Ablenkung ihrer Nadeln von 1 bis 100 m in den Ablenkungen beobachtet. Ist R der Widerstand des zugefügten Drahtes, sind i_0 und i die Intensitäten mit und ohne Einschaltung von n M. sein. Der hieraus berechnete Widerstand R suchte nur zwischen 0,50 bis 0

Wurden zwei Punkte des Hauptstromes durch eine Zweigleitung mit der Tangentenbusssole verbunden, so war die Intensität des abgeleiteten Stromes proportional dem Abstände der Ableitungspunkte; bei gleichem Abstände war diese Intensität umgekehrt proportional dem Querschnitt und der Leitungsfähigkeit des zwischen den Ableitungspunkten gelegenen Theiles der Schliessung; die Summe der Intensitäten in diesem Theile und in der Zweigleitung zusammen war der Intensität in der Hauptleitung gleich. — Bei Anwendung von 1 bis 6 hinter einander oder neben einander geordneten Elementen bestätigte sich gleichfalls das Ohm'sche Gesetz.

- 326 Auch bei Flüssigkeiten ist bei sehr bedeutenden Aenderungen des Querschnitts der Widerstand dem letzteren umgekehrt proportional. So verband Beetz ¹⁾ zwei seitlich tubulirte Gläser, in denen amalgamirte Zinkplatten standen, durch verschieden weite, calibrirte Capillarröhren, welche mittelst durchbohrter Kautschukstöpsel in die Tubuli eingesetzt waren, füllte den ganzen Apparat mit Zinkvitriollösung und bestimmte nach sorgfältigem Trocknen der äusseren Wände seinen Widerstand mittelst der Wheatstone'schen Brücke. Er fand bei vier Gehalten an Salz (10,71, 14,42, 15,14, 28,62 grm in 100 grm Lösung) und bei Röhren von 0,02823, 0,8866, 0,0672, 0,3785 mm Weite und 0,06 bis 0,184 mm Länge den specifischen Widerstand der Lösung völlig gleich dem mit einem weiteren Rohre von 140,51 qmm Querschnitt und 297 mm Länge erhaltenen Werth ²⁾. Indess darf man den Strom bei den Bestimmungen nur momentan schliessen, weil sonst durch die Erwärmung der Flüssigkeit namentlich in den engen Röhren der Widerstand abnimmt. Bei Füllung des Rohres mit Quecksilber nimmt er zu ³⁾.

- 327 Auch cylindrische Häutchen von Seifenwasser folgen dem Ohm'schen Gesetz. Sie wurden in einem die Verdunstung hindernden Kasten zwischen zwei über einander an Messingröhren befestigten conaxialen eisernen Schalen von 33 mm Durchmesser hergestellt. Der horizontale, nach unten gekehrte Rand der oberen wurde in ein mit Seifenwasser gefülltes Gefäss getaucht. Der nach oben gekehrte horizontale Rand der unteren wurde an sie herangebracht und die obere gehoben. Die Dicke der Häut-

¹⁾ Beetz, Pogg. Ann. 125, 126, 1865. — ²⁾ Vgl. Beetz, Pogg. Ann. 15, 1862. — ³⁾ Hierdurch sind die früheren gegentheiligen Angaben E. Becquerel (Arch. 12, 380, 1861) widerlegt.

wurde nach ihrer Farbe bestimmt. Sie zeigten denselben specifischen Widerstand, wie die in weiteren Röhren enthaltene Flüssigkeit. Die Bestimmungen wurden durch Verbindung zweier Stellen der Häutchen oder Röhren mit dem Quadrantelektrometer während des Hindurchleitens eines Stromes ausgeführt (s. d. Capitel „Bestimmung des Widerstandes“¹⁾).

Für sehr schwache Ströme bei sehr geringen elektromotorischen 328 Kräften verhält sich ebenfalls der Widerstand von elektrolytischen Flüssigkeiten wie der der Metalle. F. Kohlrausch²⁾ leitete die Inductionsströme einer Magnetelektrisirmaschine in abwechselnder Richtung durch eine 925 mm lange, 109 qmm weite, mit verdünnter Schwefelsäure (specif. Gew. 1,26) gefüllte gebogene Glasröhre, deren Oeffnungen in weiteren, mit derselben Flüssigkeit gefüllten Gefässen standen, in welchen sich Platinelektroden von grosser Oberfläche (2900 qmm), etwa 43 mm von den Röhrenöffnungen, befanden. Die Intensität der abwechselnd gerichteten Inductionsströme, die bei der grossen Schnelligkeit ihrer Aufeinanderfolge und der Grösse der Elektroden kaum eine Polarisierung der letzteren hervorbringen, wurde an einem Elektrodynamometer (s. d. Cap. Elektrodynamik) gemessen. Je nach der Zahl der Umdrehungen des Magnetes der Magnetelektrisirmaschine (5 bis 80) wuchs die elektromotorische Kraft der Ströme von $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{2}$ G (G = der elektromotorischen Kraft eines Grove'schen Elementes). Wurde die Flüssigkeitssäule durch einen Draht von gleichem Widerstande ersetzt, so blieb bei allen diesen elektromotorischen Kräften in beiden Fällen die Intensität die gleiche.

Bei Ersatz der verdünnten Schwefelsäure durch Zinksulfatlösung und der Platinplatten durch amalgamirte Zinkplatten wurden die Fehler aufgehoben, die etwa noch durch die Polarisierung im ersten Versuch eintreten konnten; dann konnte selbst ein Strom eines Thermoelementes, dessen elektromotorische Kraft bei der gewählten Temperaturdifferenz nur $\frac{1}{429000}$ G ist, an Stelle der früher verwendeten Ströme mit gleichem Erfolge benutzt werden.

Für sehr verdünnte Lösungen hat Sulzberger³⁾ das Ohm'sche 329 Gesetz geprüft, indem er durch Abzweigung von je zwei verschieden weit von einander liegenden Stellen eines 180 cm langen, auf einer Theilung gerade ausgespannten, in den Kreis der Batterie eingeschalteten Drahtes verschiedene Potentialdifferenzen herstellte. In der Zweigleitung befand sich ein Flüssigkeitswiderstand (Zinkvitriollösung $\frac{7}{1000}$) und ein astatisches oder für grössere Stromstärken ein Wiedemann'sches Spiegelgalvanometer mit Ringmagnet, im Hauptkreise eine für absolute

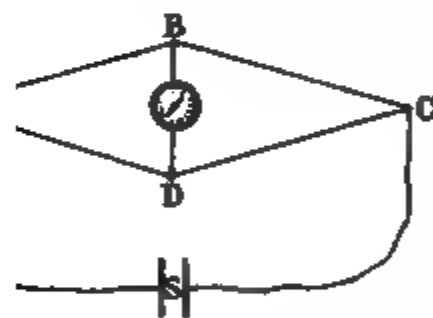
¹⁾ A. W. Reinold und A. W. Rücker, Proceed. Roy. Soc. Lond. 31, 524, 1881; Phil. Trans. 1881, 2, 447; Beibl. 6, 30. — ²⁾ F. Kohlrausch, Göttinger Nachr., 6. Januar 1869, S. 1; Pogg. Ann. 138, 280, 370, 1869. — ³⁾ Sulzberger, Dissertation, Zürich 1889; Beibl. 14, 998.

ngen eingerichtete Tai
Abänderung der Stron
igungsstellen von dem
waige Polarisation wu
chtigt. Die Messungen
ollständige Bestätigung
ungen.

Vegen seiner grossen

m Auftrage der British Association von einer aus Cl. Maxwell,
erett, A. Schuster bestehenden Commission und speciell von
ystal¹⁾ nach Vorschlägen von Cl. Maxwell geprüft worden.
er Strom einer Säule *S*, Fig. 120, wurde durch vier mit einander
idene Drähte *AB*, *BC*, *CD*, *DA* geleitet, deren Contactpunkte
. *D* durch eine „Brückenleitung“ verbunden waren, in welche ein
ometer eingeschaltet war. Sind in dieser „Wheatstone'schen
ombination“ (s. w. u.) die Widerstände *R* der vier Zweige *AB*,
AD, *CD* unter einander gleich, so fliesst durch *BD* kein Strom.
jetzt der Zweig *BC* durch zwei neben einander laufende Parallel-
ersetzt, deren jeder den Widerstand $2R$ besitzt, so muss, wenn
hm'sche Gesetz richtig ist, dasselbe Verhältniss fortbestehen. —

Fig. 120.



Zur Ausführung dieses Schemas waren
fünf seidenbesponnene Neusilberdrähte
von 0,6 mm Durchmesser und je 30 Ohm
Widerstand zusammen auf eine Rolle
gewunden und ihre Enden mit dicken
Kupferdrähten verbunden, die alle durch
einen Ring von Ebonit gingen und in
einer Horizontalalebene radial verliefen.

Die zehn Enden dieser fünf in Fig. 121

atisch gezeichneten Kupferdrähte waren nach unten umgebogen:
i dem Ende der einen und dem Anfang der anderen Drahtwindung
echende Drähte tauchten in einen von fünf im Kreise stehenden
silbernäpfen (1 bis 5) von Buchsbaumholz, die auf einem festen
angebracht waren. Der eine (1) dieser Quecksilbernäpfe war durch
bonitplatte getheilt und dadurch der sonst in sich geschlossene
sämtlicher hinter einander verbundener Spiralen unterbrochen.

dem durchbrochenen Quecksilbernapf (1) und dem dritten (3)
en sich noch symmetrisch zu beiden je zwei neben einander
le Quecksilbernäpfe, zwischen die zwei den ersten fünf möglichst
Drahtspiralen VI und VII eingeschaltet waren. Die einen Enden
en waren durch die entsprechenden Quecksilbernäpfe mit einem
-Iridiumdraht *ABC*, dem „Messdraht“ von etwa 0,075 Ohm

Widerstand verbunden. Darauf verschob sich mittelst einer Holzfassung (um thermoelektrische Erregungen durch die Wärme der Hand zu vermeiden) ein mit dem einen Ende der Drahtwindungen eines Spiegelgalvanometers *G* verbundener Metallcontact *B*. Die den anderen Enden der beiden Spiralen entsprechenden Quecksilbernäpfe wurden durch dicke, unten amalgamirte Bügel mit der dem Napf (5) zugekehrten Hälfte des Quecksilbernapfes (1) und dem Napf (3) verbunden. Diese Bügel waren zugleich mit der Säule *S* (12 Leclanché-Elemente, Widerstand 13 Ohm, elektromotorische Kraft 16 Daniell's) vereint. Ein anderer, mit dem zweiten Ende der Galvanometerleitung verbundener Bügel verband Napf (5) und die Napf (2) zugekehrte Hälfte von Napf (1). In diesem Falle bilden die Spiralen zwischen den Näpfen 2, 3 und 3, 4, ebenso die Spiralen zwischen den Näpfen 4, 5 und 5, 1 zwei neben einander laufende Leitungen von doppelter Länge, die der Spirale zwischen 1, 2

Fig. 121.

ähnlich, wie die Drähte *AD* und *DC* in Fig. 120 gegenübergestellt sind. Die Drähte *AB* und *BC* in dieser Figur sind dann durch die Spiralen *VI* und *VII* und die Abtheilungen des Messdrahtes ersetzt. Taucht man dagegen das freie Ende der Galvanometerleitung in Napf 2 und verbindet die nicht mit dem Messdraht in Verbindung stehenden Enden der beiden Spiralen *VI* und *VII* mit der mit Spirale (1, 2) verbundenen Hälfte von Napf (1) und mit Napf (3), so kann man auch die Widerstände der Spiralen (1, 2) und (3, 4) mit einander vergleichen. Durch Drehen der die fünf Spiralen enthaltenden Rollen zwischen den Quecksilbernäpfen kann man jede derselben mit der benachbarten, sowie mit den übrigen vier je zu zwei parallel geschlossenen vergleichen; ebenso durch Vertauschung der die gleichen Spiralen *VI* und *VII* enthaltenden Zweige mittelst kreuzweiser Schliessung die Correctionen wegen mangelnder Symmetrie vornehmen. Die magnetischen Wirkungen der ver-

schiedenen Theile der Leitungen wurden durch Einschaltung eines Schließungskreis compensirt.

Bezeichnet man die Stromstärke die elektromotorische Kraft \mathcal{E} nach einer Annahme von Seebeck abhängig von der secundären Induktion eine Abweichung von der Formel $R = \text{const } J^2$, wo die Constante

Function von J zu multipliciren wäre, da sonst einseitige Leitung stattfinden würde. Die Beobachtungen zeigen in der That Abweichungen in dem entsprechenden Sinne; sie betragen aber nur $\frac{1}{200000}$ des Widerstandes der einzelnen Spiralen und sind deshalb sicher einer kleinen Nebenleitung zuzuschreiben. In der That sanken sie noch viel weiter, etwa auf $\frac{1}{3}$ des früheren Werthes, als der getheilte Quecksilbernäpf (1) durch zwei sorgfältig isolirte, getrennte Quecksilbernäpfe ersetzt wurde.

- 331 Als eine viel genauere Methode ist von Clerk Maxwell die folgende vorgeschlagen, welche endgültig von G. Chrystal ausgeführt worden ist:

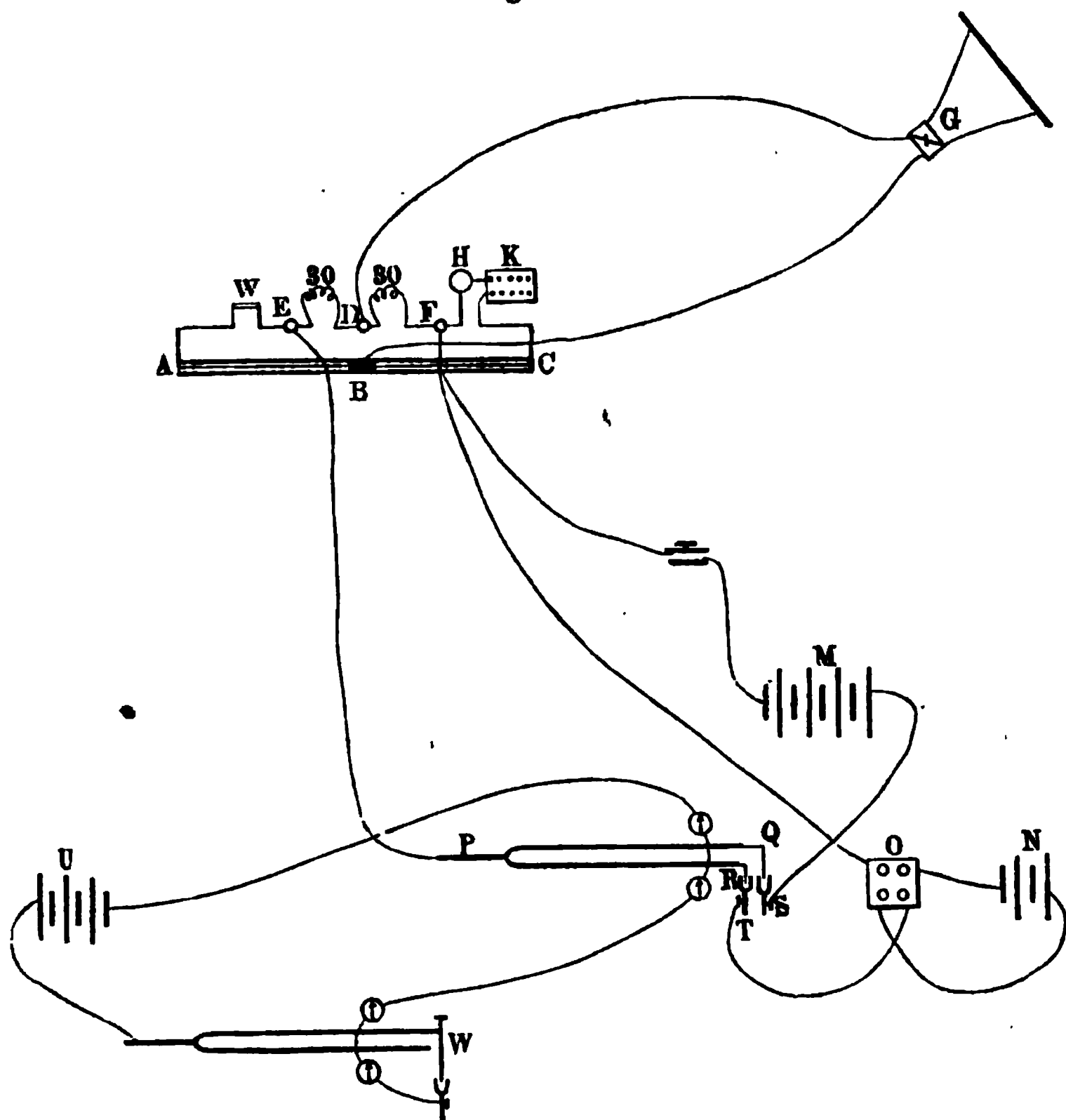
In zwei Zweige der Wheatstone'schen Brücke DE und DF , Fig. 122, sind zwei Drahtrollen von je 30 Ohm Widerstand eingeschaltet. Die beiden anderen Zweige EA und FC sind bezw. aus einem dünnen Draht W und einer Spirale von dickem Neusilberdraht H von nahe demselben Widerstande wie der dünne Draht und einem kleinen Widerstandskasten K gebildet, um die Widerstände beider Zweige nahe gleich zu machen; die Enden dieser beiden Zweige sind durch den schon oben erwähnten Messdraht ABC verbunden, auf dem sich der Contact B verschiebt, der ebenso wie die Contactstelle D mit dem Spiegelgalvanometer G vereint ist. Die Contactstellen E und F der Brücke sind mit der Säule in Verbindung. Hierzu ist E mit dem Stiel P einer durch eine elektromagnetische Vorrichtung bewegten Stimmgabel, deren Zinken in der Verticalebene schwingen, F mit den Polen zweier Batterien M und N von bez. zwei und vier Daniell'schen oder Grove'schen Elementen verbunden. Die anderen Pole der Batterien sind mit zwei Quecksilbernäpfen S und T vereint, deren Höhe regulirt werden kann und über welchen an den Zinken der Stimmgabel befestigte, lanzettförmige breite Platinbleche Q und R schweben. Ein Commutator gestattet, die Stromesrichtung der kleineren Batterie umzukehren.

Nähern sich bei den Oscillationen der Stimmgabel ihre Zinken einander, so taucht bei richtiger Stellung der Quecksilbernäpfe die an der oberen Zinke befestigte Platinspitze in den darunter befindlichen Quecksilbernäpf und hebt sich die an der unteren Zinke befestigte aus dem

¹⁾ Schuster, Phil. Mag. 48, 251, 350, 1875.

ihr entsprechenden Napf hinaus und umgekehrt beim Auseinanderschwingen der Zinken. So wird in schneller Aufeinanderfolge 60mal in der Secunde abwechselnd der Strom der einen oder anderen Batterie durch die Drahtcombination geführt. Dass hierbei die Stromkreise völlig getrennt bleiben, kann man constatiren, wenn man statt der einen oder

Fig. 122.



anderen Batterie ein Galvanometer einschaltet. Indess wirkt der Unterbrechungsapparat nur anfangs gut, ehe sich das Quecksilber zertheilt hat.

Zuerst wurde der Contact *B* der Brücke so verschoben, dass der Strom der einen oder der anderen Batterie für sich allein continuirlich oder durch die Gabel unterbrochen oder beide Ströme alternirend im Galvanometer keine Ablenkung gaben; dann wurde der Contact möglichst schnell um 6 cm verschoben und die Ablenkung notirt, welche der Stromintensität nahe proportional ist. Da die Widerstände und die elektromotorischen Kräfte der Batterien bekannt sind, kann man annähernd die Stromesanteile bestimmen, die jeweilig hindurchgehen. Auch wurde bei genaueren Versuchen die Contactstelle *B* mit der Erde, *D* mit zwei correspondirenden Quadranten eines Thomson'schen Quadrantelektro-

2 verb
 Ablenk
 ie glei
 „auf 2
 aden 2
 Wurde
 lie gri
 inden,
 full er

n voll
 , von etwa 0,051 mm Dicke und bezw. 7,25 oder 4,4 Ohm Wider-
 ., oder ein Platindraht von 0,042 mm oder ein Eisendraht von
 mm Durchmesser, die elektromotorische Kraft e zwischen D und F
 oder klein ($e = 1,14$ bis $2,69$) sein. Durch die schnelle Aufeinander-
 der stärkeren und schwächeren Ströme wird der Einfluss der Ab-
 ung auf den Widerstand der durch den Strom erwärmten Drähte so
 vie aufgehoben. Unter diesen Verhältnissen lässt sich das Resultat
 'ersuche dahin aussprechen, dass, wenn der Widerstand eines Drahtes
 l qmm Querschnitt für unendlich schwache Ströme eine bestimmte
 ie (ein Ohm) ist, sein Widerstand für Ströme, deren Intensität dem
 hgänge von einem Farad in der Secunde entspricht, sich nicht um
 10^{12} ten Theil gegen ersteren vermindert ¹⁾.

Diese Bestätigungen des Ohm'schen Gesetzes genügen neben vielen
 ren, welche indirect bei Bestimmungen elektromotorischer Kräfte und
 rstände geliefert worden sind, um den Beweis für die Richtigkeit
 lben zu liefern.

Wenn in Folge secundärer Aenderungen, welche die elektro-
 Kraft und der Widerstand einer Säule in Folge der chemischen
 ungen des Stromes selbst erleidet, zu den Constanten in der Ohm'-
 Formel neue Werthe hinzutreten, so kann dies ihrer Richtigkeit
 n Abbruch thun.

Aus der Ohm'schen Formel bei Anwendung von n hinter einander
 inden Elementen:

$$I = \frac{nE}{nW + w}$$

1) Noch nicht abgeschlossene Versuche mit Flüssigkeiten, 2. Bsp. Kupfer-
 llösung nach einer analogen Methode, vergl. Fitzgerald und Trouton,
 Brit. Assoc. 1886; Beibl. 11, 546 — Versuche von H. Götz (Programm
 realschule. Augsburg 1885/86; Beibl. 10, 709), wonach der Widerstand
 upferdrähten und Neusilberdrähten bei wachsender Stromstärke erst sinkt,
 bis über den Ausgangspunkt steigt, bei manchen Kupferdrähten nur steigt,
 anchen Neusilberdrähten aber nicht, dass bei festen Leitern der Widerstand
 Durchleiten in einer Richtung steigt, bei denen in der entgegengesetzten
 ung fällt, konnten nicht bestätigt werden, wenn die Drähte statt in Wasser,
 Ausbreitungen der Ströme in dasselbe und Polarisationen eintreten, in
 eitende Flüssigkeiten, wie Paraffinöl, gelegt wurden (G. W.).

folgt, dass, wenn ein bestimmter Schliessungsbogen vom Widerstande w gegeben ist, man durch eine Vermehrung der Anzahl n der Elemente einer Säule die Intensität des Stromes nicht ins Unendliche steigern kann. Denn da mit der Zunahme der Elementenzahl n auch der Widerstand nW der aus ihnen aufgebauten Säule proportional wächst, so nähert, wenn bei wachsendem n der Werth w zuletzt gegen nW verschwindet, die Intensität sich immer mehr dem Grenzwerte, d. h. dem Werthe, welcher ein in sich geschlossenes Element liefern würde $nE/nW = E/W = I$.

Ebenso kann durch Vergrösserung der Oberfläche oder Verbesserung der Leitfähigkeit der Flüssigkeit in einer gegebenen Anzahl Elemente die Wirkung nicht beliebig gesteigert werden; denn zuletzt verschwindet der Widerstand der Elemente gegen den äusseren Widerstand, und die Intensität nähert sich immer mehr dem Werthe $I = E/w$, d. h. dem Werthe, welchen ein Element ohne inneren Widerstand liefern würde, das durch den äusseren Widerstand w geschlossen ist.

Ferner ergiebt die Formel, dass, je grösser der Widerstand der Säule, also nW ist, desto geringer auch die Aenderung der Stromintensität ist, wenn man ausserhalb der Säule einen Widerstand zu dem schon vorhandenen hinzufügt.

Es fragt sich, wenn eine Anzahl n gleicher Elemente gegeben ist, wie 333 dieselben bei einer gegebenen Leitung vom Widerstande w zusammen zu ordnen seien, um das Maximum der Stromintensität zu liefern. Es sei der Widerstand eines Elementes gleich ρ , dann ist der Widerstand von x neben einander verbundenen Elementen ρ/x , also der von n/x derartigen hinter einander verbundenen Elementen gleich $\rho n/x^2$. Ist die elektromotorische Kraft eines Elementes, also auch der x neben einander verbundenen Elemente gleich E , so ist die elektromotorische Kraft der n/x hinter einander verbundenen Complexe nE/x . Ist endlich der äussere Widerstand w , so ist die Stromintensität

$$I = \frac{\frac{n}{x} E}{\frac{\rho n}{x^2} + w} = \frac{nE}{\frac{\rho n}{x} + wx} \quad 1) \dots \dots \dots 1)$$

Bei veränderlichem x ist dieser Werth im Maximum, wenn

$$x = \sqrt[3]{\rho n/w} \quad \text{oder} \quad \rho n/x^2 = w$$

ist. Die Stromintensität ist dann:

$$I_{\max} = \frac{E \sqrt{n}}{2 \sqrt{\rho w}}$$

Um demnach das Maximum der Stromintensität bei einer gegebenen Anzahl unveränderlicher Elemente zu erhalten, müssen dieselben so an-

¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 55, 47, 1842; auch Weinhold, Zeitschr. f. Elektrotechn. 8, 66, 1887; Beibl. 11, 350.

geordnet werden, dass der Widerstand $\rho n/x^2$ innerhalb der Säule gleich ist dem Widerstande w des übrigen Schliessungskreises ausserhalb der Säule.

Ist also der Widerstand des Schliessungsbogens klein, besteht er z. B. aus kurzen, dicken Drähten, so werden wir im Allgemeinen die gegebenen Elemente neben einander zu einem grossen verbinden; ist der Widerstand sehr gross, sind z. B. längere Flüssigkeitssäulen in den Schliessungskreis eingeschaltet, so werden wir sie hinter einander „zur Säule“ verbinden¹⁾.

- 334 Man bezeichnete in früheren Zeiten die doppelte Art der Anordnung der Elemente neben und hinter einander, indem man sagte, man ordnete die Säule einmal, um eine grössere Quantität, dann, um eine grössere Intensität des Stromes zu erzeugen.

Man ging hierbei von der Meinung aus, dass, wenn mit wachsender Oberfläche die Zahl der die Elektrizität erregenden Contactstellen wüchse, auch die Quantität der durch die Schliessung fliessenden Elektrizität zunähme, während, wenn die Elemente hinter einander zu einer Säule verbunden wären, die Spannung der freien Elektrizitäten an den Enden derselben, mithin die Intensität des durch ihre Ausgleichung erzeugten Stromes wüchse.

Durch die Aufstellung des Ohm'schen Gesetzes ist indess gezeigt, wie die Intensität des Stromes ebensowohl von dem Widerstande des Schliessungsbogens, wie von der Anordnung der stromerregenden Elemente abhängt. — Es sollten deshalb jene älteren, durchaus nicht scharf definirten Bezeichnungen überhaupt nicht mehr in Anwendung kommen.

- 335 Da die Arbeit, welche durch den Strom in einem Theile der Schliessung, z. B. in Form von Wärme, geleistet wird, dem Widerstande desselben proportional ist, so ist bei der oben erwähnten Anordnung zur Erzielung des Maximums der Stromstärke das „Güteverhältniss“, d. h. die ausserhalb der Säule zu leistende Arbeit, im Verhältniss zur Gesamtarbeit derselben gleich 0,5.

¹⁾ Vergl. auch Wassmuth (Maximum bei ungleichen Zahlen der je zu einer Gruppe vereinten Elemente), Carl's Rep. 1879, S. 536. Lottner, Schlömilch's Zeitschr. 2, 317, 1857. G. Schmidt, Graphische Darstellung des Ohm'schen Gesetzes. Leoben 1864. — Hübsche, für Unterrichtszwecke geeignete graphische Darstellungen der aus dem Ohm'schen Gesetze folgenden Beziehungen hat Carey Foster (Proceed. Phys. Soc. 1, 101, 1874 u. 1875; Phil. Mag. [4] 59, 368, 1875) gegeben. Verzeichnet man z. B. die elektromotorische Kraft OA auf der Ordinatenaxe, die Widerstände OB auf der Abscissenaxe, so ist $tq \cdot AB \cdot O$ gleich der Stromintensität; errichtet man auf AB in A ein Loth, welches die Abscissenaxe in C schneidet, so entspricht OC der Wärmeentwicklung im Schliessungskreise. Entsprechen die Abscissen den Widerständen, die Ordinaten den Intensitäten, so stellen die aus beiden gebildeten Rechtecke die elektromotorischen Kräfte dar u. s. f. Vergl. auch Grawinkel, Lum. électr. 33, 136, 1889; Beibl. 14, 47.

Will man ein anderes Güteverhältniss g erzielen, so lässt sich die Anordnung der Säule leicht berechnen. Aus Gleichung 1), §. 333 folgt:

$$n = \frac{I x^2 w}{E x - I \varrho}.$$

Will man die Stromstärke I bei einer möglichst geringen Zahl von Elementen erreichen, so wird n ein Minimum, wenn

$$x = \frac{2 I \cdot \varrho}{E}$$

ist. Dann ist das Güteverhältniss gleich

$$g = \frac{w}{\frac{n \varrho}{x^2} + w} \quad \text{und} \quad x = \frac{I \varrho}{E(1 - g)}.$$

Wird dieser Werth in die obige Gleichung für n eingeführt, so kann man letzteren für gegebene Werthe von E , I , ϱ , w und g berechnen ¹⁾.

3. Vertheilung der freien Elektricität im Schliessungskreise. Theoretische Ableitung des Ohm'schen Gesetzes.

Durch das Ohm'sche Gesetz sind die Wirkungen des galvanischen Stromes zunächst in linearen Leitern auf rein empirischem Wege auf ihre einfachsten Gesetze zurückgeführt worden. — Es bleibt indess noch übrig zu betrachten, in welcher Weise die Ausgleichung der an beiden Polen der Säule aufgehäuften freien Elektricitäten in ihrem Schliessungs-

Fig. 123.



kreise vor sich geht, und welche Vorstellung man sich von den Beziehungen zwischen diesem Vorgange und der von demselben abhängigen Intensität des

Stromes machen kann. — Den Ausgangspunkt zu diesen Betrachtungen bilden einige Versuche von Erman ²⁾.

Erman verband die beiden Pole einer vielpaarigen Säule durch eine mit Wasser getränkte hanfene Schnur oder eine 2 bis 5 Fuss (0,65 bis 1,62 m) lange, mit Wasser gefüllte Röhre, Fig. 123, welche an verschiedenen Stellen a , b , c tubulirt war. Er senkte nach einander in diese Oeffnungen einen mit dem Knopf eines sehr empfindlichen Goldblattelektroskops verbundenen Draht oder legte ihn an verschiedene Punkte der feuchten Schnur an. Dabei divergirten die Goldblättchen an der Seite des positiven Poles deutlich mit positiver, am negativen Pol mit negativer Elektricität, wenn

¹⁾ Vergl. Weinhold, Elektrotechn. Zeitschr. 8, 124, 1887; Beibl. 11, 350. Handl, Zeitschr. f. Elektrotechn. (Wien) 5, 346, 1887; Beibl. 12, 59; Uppenborn, Elektrotechn. Zeitschr. 12, 157, 1891; vergl. auch Zetlin, J. d. russischen chem.-physik. Ges. [2] 20, 29, 1888; Beibl. 13, 230. — ²⁾ Erman, Gilb. Ann. 8, 205, 1801; 10, 1, 1802.

die Divergenz auch, namentlich war, als bei der Einschaltung der Glasröhre zeigte sich Tubuli einer Röhre I-förmig ihren entgegengesetzten Elektrolytstoff und Wasserstoff. Das Elektroskop dieselben Elektrolytsäule durch einen guten Leiter Elektricität daselbst zu Null steigt nahezu auf das Doppelte von diesem Pole bis zum Ende der Ladung mit der Elektricität

Wurde das Wasser durch Zusatz von Kochsalz leitender gemacht, so nahm die Divergenz der Goldblättchen des Elektroskopes bei der Berührung der Pole der Säule bald auf Null ab, so dass also nur schlechte Leiter, wie in dem angeführten Beispiele, eine, wie man sagt, „unvollkommene Entladung“ der Säule bewirken. Ohm¹⁾ hat indes auch an einem 300 Fuss langen Eisendraht, der einen Becherapparat von zwölf Plattenpaaren schloss, schon ohne Anwendung eines Condensators mit einem empfindlichen Elektroskop dieselbe Vertheilung der freien Elektricitäten, wie Erman in der Glasröhre, beobachtet, und ebenso jedoch nur mit Hilfe eines Condensators und bei Benutzung einer mit Kochsalzlösung geladenen Säule von 100 Zink-Kupfer-Plattenpaaren von 3 Zoll (8 cm) Durchmesser an einem die Säule schliessenden Messingdraht von $\frac{1}{8}$ Linie (0,3 mm) Durchmesser und 300 Fuss (97 m) Länge. Bei Schliessung mit kürzeren Drähten ist die elektrische Vertheilung nicht leicht zu beobachten.

- 337 Volta²⁾ hat sodann die Pole einer Säule durch einen mit Wasser befeuchteten Papierstreifen verbunden und an demselben ein Elektrometer entlang geführt. Dasselbe zeigte von den Polen der Säule an bis zur Mitte allmählich abnehmende, entgegengesetzte Ausschläge. Wurden auf die eine Hälfte des Streifens einige Tropfen Salzlösung gegossen, so rückte der Indifferenzpunkt gegen die andere Seite hin. Bei Ableitung vom Pole aus war der ganze Streifen von diesem an, wo die Ladung Null war, in wachsender Stärke bis zum anderen Pol mit der Elektricität des letzteren geladen.

Ganz ähnliche Versuche sind auch von Ritter, Jäger, Prechtl, Configliacchi und Brugnatelli³⁾ angestellt worden.

- 338 Die Resultate dieser Beobachtungen sind von Ohm durch theoretische Betrachtungen weiter ausgedehnt worden, welche wir in etwas

¹⁾ Ohm, Pogg. Ann. 7, 117, 1826. — ²⁾ Volta i. J. 1816, Biot, Traité de Physique, deutsche Bearbeitung v. Fechner, 2. Aufl. 3, 71, 1829. — ³⁾ Ritter, Gilb. Ann. 8, 455, 1801. Jäger, Gilb. Ann. 13, 411, 1803. Prechtl, Gilb. Ann. 35, 28, 1810. Configliacchi und Brugnatelli, Gehlen's Journ. 8, 344, 1807. Ohm, Die galvanische Kette, 1827.

veränderter Form wiedergeben. — In einem geschlossenen Kreise von Leitern von verschiedenem Widerstande sei nur eine elektromotorische Kraft an einer Stelle wirksam. So seien z. B. zwei Glasröhren g und b , Fig. 124, bei a durch einen Pfropf von porösem Thon mit einander verbunden und bei zk durch eine aus einer Zink- und Coaxskohlenplatte gebildete Doppelplatte geschlossen. Die Röhre abz sei mit concentrirter, die Röhre agk mit verdünnter Chrmsäurelösung gefüllt, welche Säuren bei a kaum eine elektromotorische Thätigkeit gegen einander äussern, aber verschiedene specifische Widerstände besitzen. Wir wollen annehmen, dieselben verhielten sich wie 1:2. Stellen wir uns die Röhre in eine gerade Linie ZaK , Fig. 125, ausgestreckt dar, so ist die Oberfläche des an die Kohlenplatte k anliegenden Endes der Säure mit negativer Elektricität von derselben Dichtigkeit geladen, wie das an die Zinkplatte z anliegende Ende mit positiver Elektricität. Diese

Fig. 124.

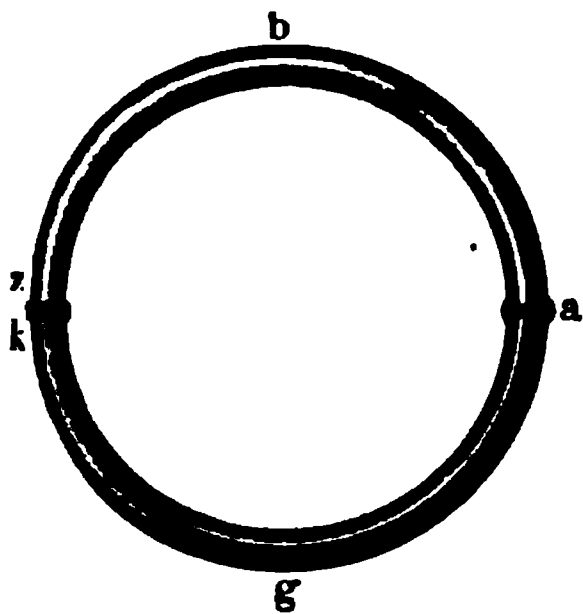
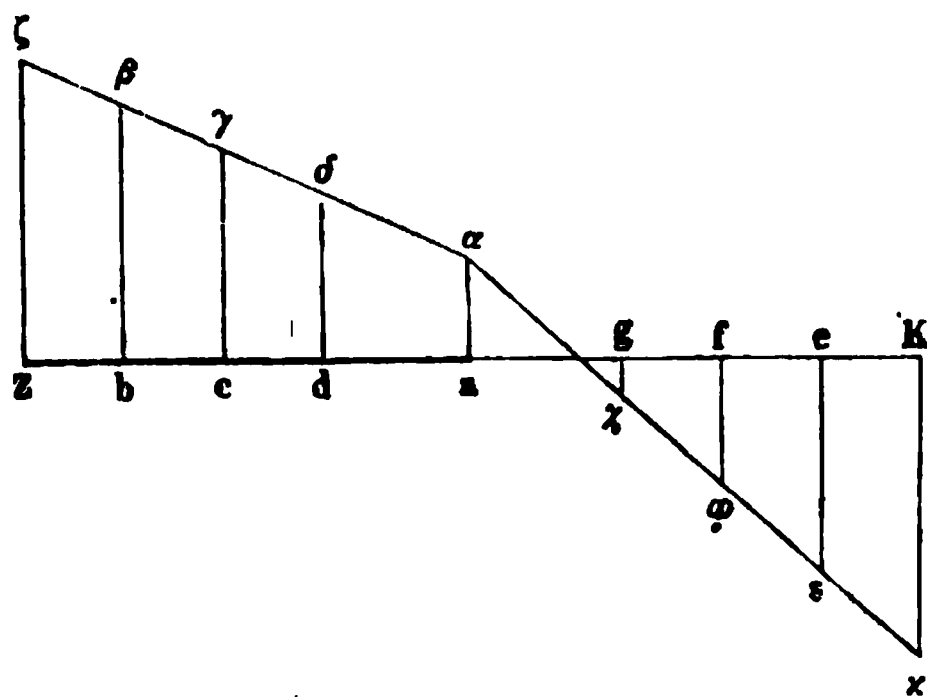


Fig. 125.



Ladungen, die „elektrischen Spannungen“ stellen wir durch die gleichen aber entgegengesetzten Ordinaten Kx und $Z\zeta$ dar. — Auf den Röhren vertheilt sich die freie Elektricität, ähnlich wie bei den Versuchen von Erman. Ohm nimmt nun an, dass auch bei der Verbindung zweier Leiter die Differenz der elektrischen Dichtigkeiten zweier um die Einheit der Länge von einander entfernter Punkte der Oberfläche jedes einzelnen Leiters oder die Differenz „der elektroskopischen Kräfte dieser Punkte“ auf seiner ganzen Länge constant, in den verschiedenen Leitern aber den Widerständen der Leiter proportional sei¹⁾.

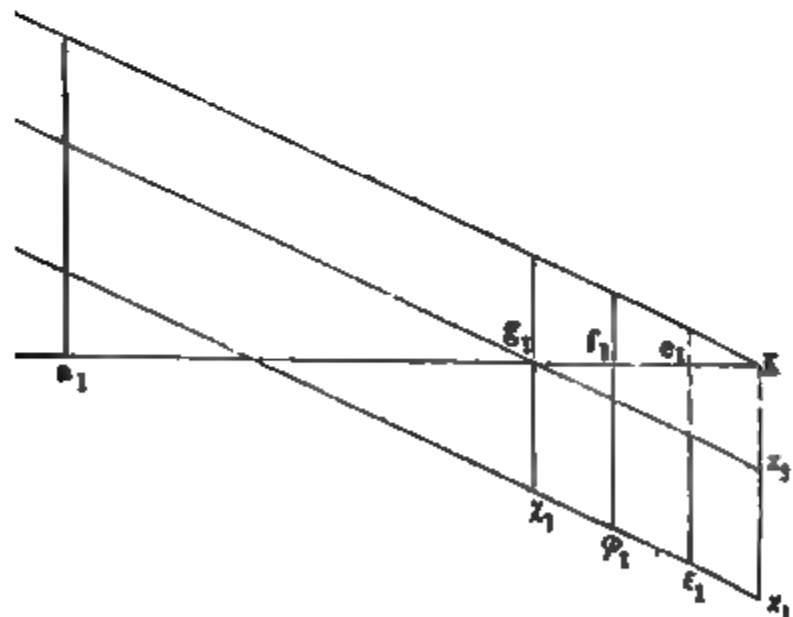
Ohm bezeichnet diese Differenz mit dem Namen der Gefälle der Elektricität. Es folgt so:

I. Die Gefälle der Elektricitäten in den zu einem Schliessungskreise verbundenen Leitern sind den Wider-

¹⁾ Wir behalten hier absichtlich des historischen Interesses wegen die alten Bezeichnungen Ohm's bei. Die Uebertragung auf die Potentialwerthe s. §. 347.

inien der Gipfelpunkte der Ordinaten für jedes
leinnach gerade Linien.
schen Spannungen $Z\xi$ und $K\kappa$ n mal so gross. so
enzen $b\beta - c\gamma$, $e\varepsilon - f\varphi$ n mal so gross.
le sind also proportional der Differenz
Spannungen zu beiden Seiten der Er-

Fig. 126.



des Leiters von n fachem Widerstande n mal so
auch das Gefälle in diesem verlängerten Leiter
ringert. Da es vorher n mal so gross war, als
so ist es jetzt dem Gefälle in letzterem gleich.
fälle auf allen verbundenen, in ihrer reducirten

Länge ausgedrückten Leitern das gleiche und nur von der Grösse der elektromotorischen Differenz $2E$ abhängig. In unserer Zeichnung verlängert sich hierbei der Leiter aK auf das Doppelte, und Fig. 126 giebt die Vertheilung der Elektricitäten auf den Leitern an. Die Entfernungen Zd_1 , c_1b_1 und g_1f_1 , e_1K sind einander gleich.

Wäre bei gleicher elektrischer Differenz $2E = Z\xi_1 + K\kappa_1$ die gesammte reducirte Länge der Leitung die m fache, also in der Fig. 126 die Linie Za_1K m mal so lang, so würde das Gefälle an allen Orten m mal so klein sein.

III. Die Gefälle sind also der gesammten reducirten Länge oder dem Gesamtwiderstande der Leitung umgekehrt proportional.

Fassen wir die in I, II, III aufgeführten Sätze in eine Formel zusammen, und bezeichnen mit Γ das Gefälle, mit l die reducirte Länge der Schliessung, so ist in dem durch letztere dargestellten Schliessungskreise:

$$\Gamma = \frac{2E}{l}.$$

Die Differenz Δ der elektroskopischen Kräfte an zwei um die reducirte Länge λ auf der Leitung entfernten Punkten ist demnach:

$$\Delta = \pm 2E \frac{\lambda}{l}.$$

Ist die elektroskopische Kraft an einem Punkte gegeben gleich u , so ist es an dem um λ von ihm entfernten Punkte:

$$u_1 = \pm 2E \frac{\lambda}{l} \pm u,$$

wo das Vorzeichen von $2E \lambda/l$ wechselt, je nachdem man in der einen oder anderen Richtung im Schliessungskreise fortschreitet.

Würde irgend ein Punkt des Schliessungskreises, z. B. der Punkt g_1 , abgeleitet, so behielte nichtsdestoweniger die Differenz $2E$ an den Punkten K und Z ihren Werth, und der Werth Δ bliebe gleichfalls im ganzen Schliessungskreise ungeändert. Dann stellt die Linie $\xi_2g_1\kappa_2$ die Vertheilung der elektroskopischen Kräfte auf der Leitung dar. Würde die eine Erregerplatte, z. B. K , abgeleitet, so erhielte die Platte Z die ganze Dichtigkeit $2E = Z\xi_3$ und die Linie ξ_3K entspräche der Vertheilung der elektroskopischen Kräfte in der Leitung.

Je nachdem man daher einen dem positiven oder dem negativen Pole der Säule näher liegenden Punkt ihres Schliessungskreises ableitet, kann ein anderer Punkt desselben stärkere oder schwächere Ladungen mit negativer oder positiver Elektricität erhalten.

Leitet man einen Punkt, dessen Potential in dem isolirten Schliessungskreise gleich u ist, nicht vollständig ab, sondern verbindet ihn mit einem Leiter von der Oberfläche O , dessen Berührung keine neue

Spannungsdifferenz hervorruft, dadurch die elektroskopische Dichtigkeit u entsprechend muss sich an jedem Punkte der elektroskopischen Kraft um u vergrössern. Ist der Leiter, auf welchem die Elektrizität verbreitet ist, so ist die ganze Elektrizität Q auf ebensoviele Stellen o gleich, so beträgt sie $o(u - u_0)$. Ist die mittlere Dichtigkeit u_0 am Berührungspunkte

$$u_0 = \frac{Q}{O}$$

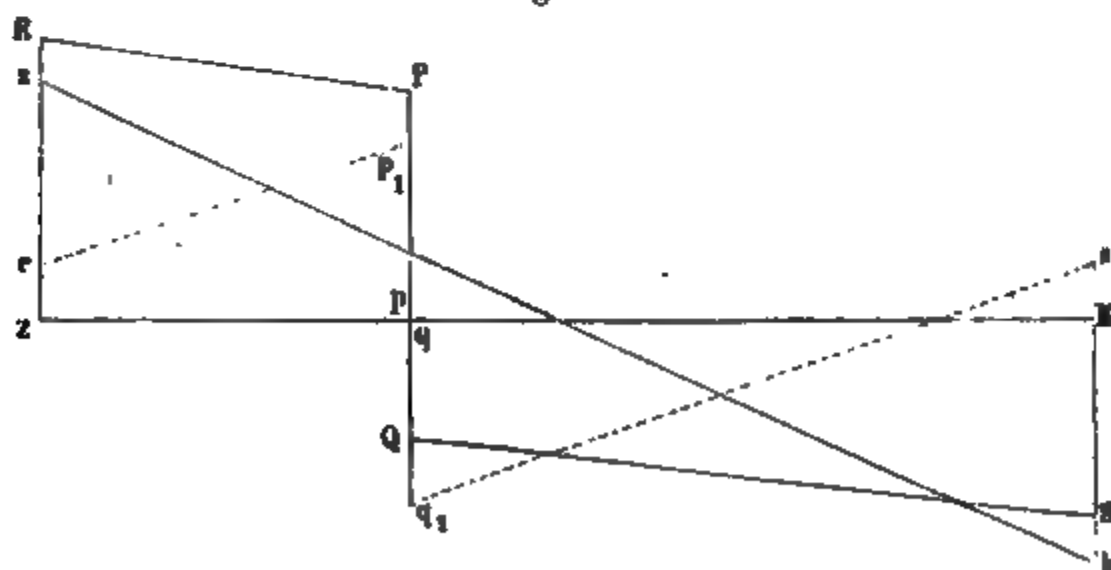
Wird auf der Oberfläche des berührenden Körpers die Elektrizität condensirt, ist z. B. das Elektroskop mit einem Condensator von der Verstärkungszahl n verbunden, so stellt derselbe einen Körper von der n -fachen Oberfläche nO dar. Zugleich wird die elektrische Dichtigkeit auf denselben nu_0 statt u_0 . Demnach ist nun die elektroskopische Kraft desselben:

$$u_{sc} = \frac{onu}{o + nO}$$

Je kleiner also die Oberfläche O des Condensators im Verhältniss zu dem mit Elektrizität geladenen Raume o des Schliessungskreises ist, eine desto grössere Dichtigkeit besitzt die in ihm condensirte Elektrizität im Verhältniss zu der Dichtigkeit der Elektrizität des berührten Punktes vor seiner Verbindung mit dem Condensator.

- 340 Tritt in dem Schliessungskreise zu der Spannungsdifferenz $2E(Kk$ und $Zs)$, Fig. 127, an einem Punkte p noch eine zweite $2E_1$, die der

Fig. 127.



ersten gleich gerichtet sei und durch die Linien pp_1 und qq_1 dargestellt werden möge, so vertheilen sich durch diese zweite elektromotorische

Kraft die elektrischen Dichtigkeiten im Schliessungskreise nach denselben Gesetzen, wie durch die Kraft $2E$. Sie sind dann durch die in $p_1 q_1$ gebrochene gerade Linie $rp_1 q_1 s$ dargestellt.

Indem sich an jeder Stelle die Wirkungen beider elektromotorischer Kräfte addiren, ist die Vertheilung der Elektricitäten auf den Leitern durch die gerade Linie $RPQS$ bezeichnet.

Die Differenz der elektroskopischen Kräfte Δ_1 an zwei um die Länge λ von einander entfernten Punkten der Leitung, welche nicht gerade zu beiden Seiten des Punktes p liegen, an dem die elektromotorische Kraft $2E_1$ wirkt, ist dann:

$$\Delta_1 = (2E + 2E_1) \frac{\lambda}{l}.$$

Liegen beide Punkte zu beiden Seiten des Punktes p , so addirt sich zu dieser Differenz noch die Differenz $2E_1$, da die Ordinaten der die Vertheilung bezeichnenden Linie $RPQS$ in P und Q einen Sprung um $QP = q_1 p_1$ machen. Dann ist die Differenz:

$$\Delta_2 = (2E + 2E_1) \frac{\lambda}{l} + 2E_1.$$

Ist allgemein in einem Punkte der Leitung, in welcher die Summe der den elektromotorischen Kräften entsprechenden Spannungen gleich S ist, die Dichtigkeit der Elektricität gleich U gegeben, ist die reducirte Länge der Leitung gleich l , so ist die elektrische Dichtigkeit U_1 an einem um die reducirte Länge λ von jenem Punkte entfernten Punkte, wenn die Summe der zwischen beiden Punkten auftretenden elektromotorischen Spannungen gleich e ist:

$$U_1 = \pm S \frac{\lambda}{l} + e + U.$$

Die von Ohm auf theoretischem Wege gefundenen und in älteren 341 Zeiten nur durch wenig genügende Versuche begründeten Resultate sind später durch sehr sorgfältige Untersuchungen von R. Kohlrausch¹⁾ experimentell bestätigt worden.

Die Messungen geschahen an einem Condensator, welcher aus zwei kreisrunden Messingplatten von $5\frac{1}{2}$ Zoll (20,3 cm) Durchmesser bestand. Die untere Condensatorplatte war an drei, an seitlichen Ständern befestigten Seidenfäden horizontal aufgehängt. Sie war an drei Stellen des Randes mit Lackfirniss bestrichen, und darauf Schellack in gehöriger Dicke aufgetragen. Die obere, an den correspondirenden Stellen lackirte Collectorplatte hing an drei Seidenfäden, welche an einem kleinen, an einem verticalen Stabe angebrachten Rahmen vermittelst dreier Wirtel befestigt waren. Der Stab trug einen Zeiger, welcher sich an einer Scala bewegte, und konnte so durch eine Schnur mit der Collectorplatte um eine genau

¹⁾ R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 75, 88, 250, 1848.

bestimmbare Höhe gehoben und gesenkt werden. Ein an dem Stabe befestigter Querstab, der auf zwei verticalen Stahldrähten lief, verhinderte die Drehung der Collectorplatte. In einer bestimmten Entfernung darüber befand sich ein an einer Lackstange befestigter Draht, welcher mit einem Kohlrausch-Dellmann'schen Elektrometer in Verbindung stand, und gegen den die Collectorplatte beim Heben gegenschlug.

Mit diesem Condensator wurde zunächst die Proportionalität zwischen der elektromotorischen Kraft verschiedener Säulen im geschlossenen Zustande und der Differenz der elektrischen Spannung an ihren Polen während der Aufhebung der Schliessung untersucht. Mittels eines Gyrotrops konnte die Säule zuerst durch einen Draht geschlossen werden, der zugleich eine Tangentenbussole und einen Wheatstone'schen Rheostaten (s. w. u.) in sich schloss. Nach der später zu beschreibenden Methode von Wheatstone wurde die elektromotorische Kraft der Säule bestimmt, indem durch Einschaltung einer gemessenen Länge vom Drahte des Rheostaten der Ausschlag der Nadel der Bussole von 50° auf 45° zurückgeführt wurde.

Sodann wurden die Verbindungen der Säule mit ihrem Schliessungskreise aufgehoben und ihre Pole etwa $\frac{1}{2}$ Secunde lang mit zwei isolirten Drähten verbunden, welche an die Condensatorplatten angehakt waren, und sogleich wieder die Säule in ihren alten Schliessungskreis eingefügt.

Nachher wurden die isolirten Drähte von den Condensatorplatten entfernt und ein in die Erde verlaufender Kupferdraht mit der unteren Condensatorplatte verbunden, um die überflüssige Bindung der Elektricität der oberen Platte beim Abheben zu vermeiden. Die obere Collectorplatte wurde jetzt an den zum Elektrometer führenden Draht gebracht, und die ihm zugeführte Elektricitätsmenge sowohl durch Ablenkung seiner Nadel bestimmt, als durch die Drehung des sie tragenden Fadens, durch welche sie aus ihrer abgelenkten Stellung in eine bestimmte andere Lage übergeführt werden konnte.

Die auf diese beiden Arten bestimmten Elektricitätsmengen (a und b), welche der Dichtigkeit der Elektricitäten an den Polen der Säule unmittelbar entsprechen, sind in der folgenden Tabelle mit den zugleich gemessenen elektromotorischen Kräften der Elemente zusammengestellt, a und b sind mit solchen Factoren multiplicirt, dass sie sich für das zuerst genannte Element als gleich ergeben. (Tabelle a. S. 307.)

Das Zink der Elemente 1 bis 4 war unrein und nicht amalgamirt; die Kohle des Elementes 3 war solche, wie sie zur Erzeugung des elektrischen Lichtes verwendet wird.

Diese Versuche beweisen zur Genüge die Proportionalität der Spannungsdifferenz an den Polen der geöffneten Kette mit der elektromotorischen Kraft der geschlossenen Kette.

Element	Elektromoto- rische Kraft	Elektricitätsmengen	
		a	b
1. Zink in Zinkvitriol; Platin in Sal- petersäure von 1,357 specif. Gew. .	28,22	28,22	28,22
2. Zink in Zinkvitriol; Platin in Sal- petersäure von 1,213 specif. Gew. .	28,43	27,71	27,75
3. Zink in Zinkvitriol; Kohle in Sal- petersäure von 1,213 specif. Gew. .	26,29	26,15	26,19
4. Zink in Zinkvitriol; Kupfer in Kupfervitriol	18,83	18,88	19,06
5. Silber in Cyankalium; Kochsalz; Kupfer in Kupfervitriol	14,08	14,27	14,29
Dasselbe Element, später	13,67	13,94	13,82
Dasselbe Element, noch später . .	12,35	12,36	12,26

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Vertheilung der elektri- 342
schen Dichtigkeit auf dem Schliessungskreise der geschlossenen Säule
bestimmt ¹⁾).

Bei allen diesen Versuchen wurde die untere Condensatorplatte durch
einen gleichartigen Draht zur Erde abgeleitet, und zugleich ein Punkt *a*
des Schliessungskreises mit diesem Ableitungsdrahte verbunden. Ver-
schiedene Punkte *b*₁, *b*₂ der Schliessung wurden mit der oberen Collector-
platte verbunden, und die Elektricität derselben an das Dellmann'sche
Elektrometer übertragen. Die Anzeigen desselben, d. i. die Ladungen
des Condensators, müssen den elektrischen Dichtigkeiten an den Punkten
der Schliessung *b*₁, *b*₂ u. s. f. proportional sein.

Verbindet man den Punkt *a* direct mit der unteren isolirten
Condensatorplatte, den Punkt *b*₁, *b*₂ u. s. f. mit der oberen, so zeigt sich
dasselbe Verhältniss zwischen den Ladungen des Condensators wie bei
dem oben beschriebenen Verfahren, ein Beweis, dass die Ableitung des
Punktes *a* der geschlossenen Säule die elektrische Dichtigkeit in ihrem
ganzen Umkreise überall um gleich viel geändert hat.

In den Schliessungskreis wurden nun dünne Drähte eingefügt, die
auf einen Rahmen zwischen Stecknadeln in Form eines Zickzacks ge-
wunden waren (Fig. 128, a. f. S.).

Wurde eine Ecke des Drahtzickzacks als Punkt *a* betrachtet und
abgeleitet, und wurden andere Ecken *b*₁, *b*₂ am Condensator geprüft, so
erwies sich ihre Elektricität positiv, wenn sie dem positiven Pole der
Säule näher lagen, negativ, wenn sie dem negativen Pole derselben näher

¹⁾ R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 78, 1, 1849.

lagen als Punkt a . Dabei stieg die Elektrizität der Punkte b proportional ihrem Abstände von a . Das Gefälle der elektrischen Dichtigkeit war also im ganzen Drahte constant.

An einem aus zwei verschieden dicken Stücken Silberdraht zusammengelötheten und im Zickzack aufgespannten Draht wurde ein Punkt a oder a_1 auf einem der zwei Enden abgeleitet, und dann ein Punkt b oder b_1 auf demselben am Condensator geprüft. Die Punkte a und b , a_1 und b_1 waren so gewählt, dass ihre Abstände ab und a_1b_1 gleich waren. Die Dichtigkeiten in b und b_1 verhielten sich umgekehrt wie die Dicken der Drähte. Die Gefälle der Elektrizitäten sind also den Querschnitten der Drähte umgekehrt proportional.

An einem ebenso aus einem dickeren Neusilberdrahte und dünneren Kupferdrahte zusammengelötheten Zickzack verhielten sich die Gefälle

Fig. 128.

wie die Widerstände der Drähte, also umgekehrt wie ihre Querschnitte und direct wie ihre specifischen Widerstände. An der Grenzstelle der Drähte konnte kein Sprung der elektrischen Dichtigkeit beobachtet werden, da die Metalle derselben, ebenso wie der zum Condensator führende Draht, der Spannungsreihe folgen.

Dasselbe Resultat ergab sich bei Prüfung der elektrischen Dichtigkeit in den flüssigen Leitern. Zu diesen Versuchen wurde das Element selbst aus einem langen Holzkasten A , Fig. 128, voll Kupfervitriollösung gebildet, an dessen einem Ende eine Kupferplatte K , an dessen andern Ende ein mit Zinkvitriollösung gefüllter Thoncylinder stand, der eine der Kupferplatte parallele Zinkplatte Z enthielt. Von zwei Kupferdrähten D , welche in die Kupfervitriollösung in verschiedenen Entfernungen an isolirten Brettchen eingesenkt waren, wurde der eine

Erde abgeleitet, der andere mit der Collectorplatte des Condensators verbunden. Es zeigte sich wieder eine mit dem Abstände der Drähte proportionale Zunahme der elektrischen Dichtigkeit.

Wurden die Kupferdrähte bis auf ihr äusserstes Ende lackirt und in die Lösung eingesenkt, so blieb bei verschieden tiefem Einsenken die Angabe des Elektroskopes die gleiche, so dass man etwa vermuthen könnte, dass für den ganzen Querschnitt der Flüssigkeit dasselbe Gefälle der elektrischen Dichtigkeit stattfände, wie auf ihrer Oberfläche (s. §. 346).

Die auf der Oberfläche der Flüssigkeit angehäuften Elektricität kann indess durch die Lackschicht hindurch in dem Drahte eine nahezu gleiche Menge entgegengesetzter Elektricität binden und dafür eine ebenso grosse Menge der gleichartigen Elektricität in den Condensator übergehen.

Zahlenwerthe hat R. Kohlrausch für die eben angeführten Sätze nicht angegeben.

Endlich wurde das eben beschriebene parallelepipedische Element **343** durch einen dünnen Zickzackdraht von Messing geschlossen, dessen Enden in die an die Zink- und Kupferplatte angesetzten Quecksilbernäpfe eintauchten, und nun die Vertheilung der elektrischen Spannung im ganzen Umkreise untersucht.

Nach einer später zu erwähnenden Methode konnte R. Kohlrausch die Summe der elektrischen Spannungen der geschlossenen Daniell'schen Kette, „ihre Triebkraft“ D , im Verhältnisse zu der elektroskopischen Spannung A zwischen zwei direct an einander gelegten Kupfer- und Zinkplatten bestimmen; es war $A = 4,17$; $D = 8,79$, also $D/A = 2,18$.

Denkt man sich jetzt die verschiedenen Leiter der Kette in reducirten Längen ausgedrückt, so ist in allen einzelnen Theilen der Leitung das Gefälle der Elektricitäten das gleiche, und nur an den Stellen der elektromotorischen Erregungen ändern sich die elektrischen Dichtigkeiten plötzlich. Wurde also ein Punkt der Leitung abgeleitet, ein anderer, der von dem ersten um eine bestimmte reducirte Länge entfernt war, am Condensator untersucht, so musste sich, wenigstens in den einzelnen Theilen der Leitung, eine dem Abstände der Punkte proportionale Ladung des Condensators ergeben. Dasselbe musste stattfinden, wenn man z. B. das Quecksilbernäpfchen der Zinkplatte des Elementes durch einen Kupferdraht ableitete, und den Messingdraht der Leitung, oder die Kupferplatte, oder auch die Kupfervitriollösung an verschiedenen Punkten durch einen Kupferdraht mit dem Condensator verband. Durch den Contact der verschiedenen im Schliessungskreise befindlichen Körper mit dem Kupferdraht wird dabei eine elektromotorische Kraft erzeugt, die den zwischen seinem Berührungspunkte und dem die Zinkplatte ableitenden Kupferdraht in der Schliessung vorhandenen elektromotorischen Kräften gleich und entgegengesetzt ist.

Darauf wurde der Leitungswiderstand des Messingdrahtes, des Elementes und der Kupfervitriollösung in demselben gemessen, und da-

nach die reducirte Länge der ganzen Schliessung zu $l = 1117,5$, sowie die einzelner Theile der Schliessung λ vom Quecksilbernapf der Zinkplatte an durch den Schliessungsdraht hindurch gerechnet, bestimmt.

Die elektroskopische Spannung u an den einzelnen Punkten der Leitung muss dann sein:

$$u = D \frac{\lambda}{l}.$$

In der folgenden Tabelle sind einige derart berechnete Werthe u mit den beobachteten zusammengestellt. In der ersten Reihe sind die auf einander folgenden untersuchten Punkte der Leitung angegeben. Die Punkte α, β, γ liegen auf dem Messingdraht, δ im Quecksilbernapfe der Kupferplatte, $\epsilon, \zeta, \eta, \vartheta$ in der Kupfervitriollösung in ungefähr gleichen Abständen von einander:

λ		u ber.	u beob.	λ		u ber.	u beob.
α	118,5	0,93	0,85	ϵ	610,3	4,80	5,03
β	237	1,86	1,85	ζ	745,3	5,86	5,99
γ	355,5	2,80	2,69	η	879	6,91	6,93
δ	474	3,73	3,70	ϑ	1014	7,98	7,96

Diese Zahlen beweisen zur Genüge die Richtigkeit der Ohm'schen Formel für die Vertheilung der elektrischen Spannung.

Bei anderen Versuchen ¹⁾ wurde das Daniell'sche Element durch ein Galvanometer und einen Rheostaten geschlossen, und, während die totale reducirte Länge l der Kette durch den letzteren geändert wurde, die Spannung u an einem Punkte gemessen, der von der abgeleiteten Zinkplatte des Elementes aus jenseits jener eingeschalteten Leiter sich befand und von der Zinkplatte um die reducirte Länge λ abstand. Es ergab sich:

λ	l	u ber.	u beob.
339,7	467,4	6,12	6,20
136,5	264,2	4,35	4,48
22,9	150,6	1,28	1,42
8,1	135,8	0,50	0,58
3,6	131,3	0,22	0,26

Hiernach hat die Länge der Schliessung und die Intensität des Stromes in derselben keinen Einfluss auf die Spannung D an den Polen.

¹⁾ R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 79, 183, 1850.

Auch Branly¹⁾ hat mittelst des Quadrantelektrometers gezeigt, dass die Vertheilung der Spannung in den theils metallischen, theils elektrolytischen Theilen der Leitung, auch in dem Elemente selbst, welches ähnlich wie bei R. Kohlrausch construirt war, dem Ohm'schen Gesetze entspricht²⁾.

Für schlechte Leiter hat Gaugain³⁾ das Ohm'sche Spannungs- 344
gesetz geprüft. Ein grösseres Ladungselektroskop (vgl. §. 155), welches event. noch mit der einen Belegung eines geladenen Condensators verbunden war, dessen andere Belegung zur Erde abgeleitet war, wurde durch den einen oder den anderen von zwei gleichen Baumwollfäden, dann durch beide hinter einander mit der Erde verbunden und, nachdem sich ein constanter Zustand der elektrischen Vertheilung in den Fäden hergestellt hatte, die Zeit t der Verminderung des Ausschlages von 20° bis 17° bestimmt. Dieselbe betrug bei den drei Versuchen z. B. 93, 94, 183 Sec. Blieb das Elektroskop isolirt, so verlor es die gleiche Elektrizitätsmenge Q in ($T =$) 120 Minuten. Durch die Ableitung zur Erde wird also in der Zeiteinheit dem Elektroskop die Elektrizitätsmenge $Q/t - Q/T$ entzogen, oder zum Verlust der Elektrizitätsmenge Q sind die Zeiten $tT/(T - t)$ erforderlich, welche sich hiernach zu 94,2; 95,2; 187,7 ergeben. Die in der Zeiteinheit durch die Fäden zur Erde gehende Elektrizitätsmenge oder die Stromintensität in denselben ist also ihrer Länge umgekehrt proportional. — Ferner wurde das auf constanter Ladung erhaltene Ladungselektroskop mittelst eines einzelnen oder zweier paralleler Baumwollfäden von doppelter Länge mit einem kleineren Entladungselektroskop verbunden. Darauf wurde bestimmt, wie oft das Goldblättchen an die abgeleitete Metallkugel des letzteren angeschlossen, bis das Elektroskop entladen war. In beiden Fällen waren die Zahlen der Entladungen nahezu gleich. — Wurde das auf 25° Ausschlag geladene Ladungselektroskop mit dem einen Ende eines 6 m langen Fadens verbunden, das andere Ende desselben zur Erde abgeleitet, und ein zweites, dem ersteren ganz gleiches Elektroskop an die Mitte des Fadens gebracht, so zeigte es einen Ausschlag von 14° . Wurde das Elektroskop direct an das Ladungselektroskop gelegt, so nahm es ebenfalls den Ausschlag 14° an. Die Spannung in der Mitte des Fadens ist also die Hälfte von der Spannung an der Elektrizitätsquelle. Dasselbe ergab sich, als der Faden erst isolirt einerseits mit dem Entladungselektroskop A und am anderen Ende mit dem Ladungselektroskop B verbunden und dann von letzterem losgelöst wurde. Die Zahl der Entladungen des ersteren Elektroskopes A gab die Ladung des Fadens. Wurde nun der Faden erst eine längere Zeit isolirt mit B verbunden und dann losgelöst und mit A verbunden, so war die Zahl der Entladungen die doppelte.

¹⁾ Branly, Ann de l'École Norm. [2] 10, 201, 1873. — ²⁾ Vergl. auch Quincke über die Vertheilung in einer Wassersäule; Pogg. Ann. 144, 20, 1871. — ³⁾ Gaugain, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 59, 5, 1860.

Wurde das Ladungselektroskop durch den einen und den anderen von zwei Fäden I und II mit der Erde verbunden, so betrugen die Zeiten, während welcher die Goldblättchen des Elektroskopes von 20° auf 15° sanken, bei I 76 Sec., bei II 215 Sec.; und als beide Fäden neben einander die Verbindung des Elektroskopes mit der Erde herstellten, 56,5 Sec. Sind die Widerstände der Fäden r_1 und r_2 , so ist der Widerstand der beiden parallelen Fäden $r_1 r_2 / (r_1 + r_2)$ (s. w. u.). Da sich die Abflusszeiten der Elektricitäten wie die Widerstände verhalten, so muss auch $56,5 = 72 \cdot 215 / (76 + 215)$ ($= 56,15$) sein. Aehnliche Resultate ergaben andere Versuche. — Das Ladungselektroskop wurde ferner auf 25° geladen, und durch wiederholte Berührung mit einem Probescheibchen die Ladung auf 19° , 15° und 10° reducirt. Die dazu erforderlichen Zahlen der Berührungen betrugen nach einander 34, 23, 62,3, denen also die Aenderungen der Ladungen des Elektroskopes proportional sind. Jetzt wurde das Elektroskop wiederum auf 25° geladen, durch einen 25 cm langen Baumwollfaden mit der Erde verbunden und die Zeiten beobachtet, in denen die Goldblättchen wieder die obigen Ausschläge erlangten. Dieselben betrugen 37,6, 25 und 71,3 Sec., welche sich wie $34 : 22,6 : 64,5$ verhalten. Ebenso wurde ein Elektroskop A constant auf einen bestimmten Ausschlag geladen erhalten, durch einen Faden mit dem Entladungselektroskop B verbunden und die Zahl der Entladungen in einer gegebenen Zeit bestimmt. Sodann wurde das Elektroskop A wiederum geladen, mit einem ganz gleichen berührt, so dass die Ladung auf die Hälfte sank, welche wiederum constant erhalten wurde, und dasselbe nun durch zwei parallele, dem ersten Faden gleiche Fäden mit B verbunden. Die Zahl seiner Entladungen war in derselben Zeit die gleiche wie vorher. In beiden Fällen war also eine gleiche Elektricitätsmenge durch die Fäden gegangen. Da der doppelte Faden unter sonst gleichen Umständen die doppelte Elektricitätsmenge fortführt, so muss also in beiden Fällen der Elektricitätsfluss der Spannung der Elektricitätsquelle proportional sein. — Wurden endlich die Elektroskope A und B durch neun parallele Fäden verbunden, gleichviel ob dieselben unmittelbar oder in gewissen Abständen neben einander lagen, so betrug die Zahl der Entladungen 41,4 und 42,2 in 3 Minuten. Ist also der Strom der Elektricität constant geworden, so ist er dem Querschnitt des Leiters direct proportional und von der Gestalt seiner Oberfläche unabhängig. — Wurden zwei Oelsäulen, die sich in halbcylindrischen Schellackrinnen befanden, deren Endflächen mit Stanniol belegt waren, einerseits mit dem Ladungselektroskop, andererseits mit der Erde verbunden, und verhielten sich die Querschnitte der Säulen wie 1:3, so betrugen die Zeiten, bis der Ausschlag der Goldblätter des Ladungselektroskopes von 20° bis 17° fiel, bezw. 88,33 und 30,25 Secunden. Diese Zeiten sind umgekehrt proportional dem Querschnitt. — Eben dasselbe ergab sich durch Anwendung der anderen Beobachtungsmethoden.

Das Ohm'sche Gesetz ist für schlechte Leiter auch von J. J. Thom- 345
son und Newall¹⁾ geprüft worden. Sie bedienten sich eines Condensators, bestehend aus zwei conaxialen Kupfercylindern von bezw. 30,5 und 20,3 cm Höhe und 10 cm und 7,6 cm Durchmesser, von denen der innere oben und unten durch abgerundete Kappen geschlossen und sorgfältig abgedreht war. Der äussere Cylinder wurde zur Erde abgeleitet. Der innere Cylinder wurde durch eine Säule von 20 Chlorsilber-elementen oder von 20 bis 70 Daniells geladen. Er wurde zu bestimmten Zeiten nach der Ladung mittelst eines Paraffincommutators mit dem einen Quadrantenpaar eines andererseits abgeleiteten Quadrantelektrometers verbunden und seine Ausschläge von 5' zu 5 Sekunden beobachtet. Das Verhältniss derselben muss constant bleiben, wenn das Ohm'sche Gesetz richtig ist. Bei Füllung des Zwischenraumes der Kupfercylinder mit völlig gefrorenem oder flüssigem Benzol zwischen 8,2° und 22°, Olivenöl, Schwefelkohlenstoff ergab sich keine Abweichung vom Ohm'schen Gesetz, selbst als die Ausschläge der Nadel des Elektrometers im Verhältniss von 500 zu 20 fielen, die Ladungen des inneren Cylinders zwischen 20 bis 100 Volts (bei Olivenöl) schwankten. Paraffinöl scheint bei höherer Ladung eine Spur besser zu leiten.

Schwefelkohlenstoff zeigte bei schneller und plötzlicher Ladung anfangs einen schnelleren Potentialabfall als am Ende. Wurde der Condensator hierbei eine Zeit lang geladen, dann schnell entladen und der innere Cylinder mit dem Elektrometer verbunden, so war der Ausschlag zuerst Null, wuchs dann zu einem Maximum und sank wieder auf Null, gleichviel, welches Zeichen die Elektrizität hatte. Wurde der Condensator erst mit der einen, dann mit der anderen Elektrizität geladen, so waren die Ablenkungen von Null an viel kleiner, blieben aber in gleicher Richtung. Diese Erscheinungen zeigten sich namentlich bei frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff, aber nicht immer. Mischungen desselben mit Benzol zeigten dieselben nicht, ebenso wenig andere Flüssigkeiten (vergl. auch das Cap. Dielektrische Ladung der Leiter in Bd. II).

Die durch die erwähnten Versuche bestätigten Betrachtungen von 346
Ohm über die Bildung des galvanischen Stromes hat Kirchhoff²⁾ zunächst für Leiter von geringem Querschnitt, sogenannten linearen Leitern, wie Drähten u. s. f., den allgemeinen Gesetzen der Elektrizitätslehre entsprechend berichtigt und strenger begründet.

Sind Elektrizitäten im Gleichgewichtszustande auf Leitern vertheilt, so befindet sich in ihnen keine freie Elektrizität. Sind die Elektrizitäten in den Leitern, wie beim galvanischen Strome, in dauernder Bewegung, so kann man dies nicht von vornherein voraussetzen. In jedem Falle indess ist, wenn sich das Potential der freien Elektrizitäten auf die Punkte im

¹⁾ J. J. Thomson und Newall, Proc. Roy. Soc. 42, 410, 1887. Beibl. 12, 117a — ²⁾ s. G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 78, 506, 1849.

Inneren der Leiter in irgend einer Richtung N um dV ändert, wenn wir um die unendlich kleine Länge dN fortschreiten, die beschleunigende Kraft, mit der die Einheit der Elektricitätsmenge in der Richtung N fortgetrieben wird, gleich $-\partial V/\partial N$.

Die Vertheilung der Potentiale in einem Schliessungskreise, der aus linearen Leitern besteht, findet, abgesehen von den den Contactstellen zunächst liegenden Stellen, nach den gleichen Gesetzen statt, wie die Vertheilung der sogenannten elektroskopischen Kräfte Ohm's. Nehmen wir zunächst an, dass auch in einem geschlossenen Kreise, durch den ein Strom fliesst, die elektromotorischen Kräfte an der Contactstelle der heterogenen Körper und mit ihnen die Differenz $V_b - V_a$ der Potentiale an beiden Seiten der Contactstelle die gleichen bleiben, wie im offenen Schliessungskreise bei der statischen Anordnung der Elektricitäten, so entspricht, da auch die Differenz der elektroskopischen Kräfte der elektromotorischen Kraft proportional ist, dieselbe ebenfalls der Potentialdifferenz $V_b - V_a$. Sodann ist in jedem Leiter der Schliessung, wenn wir von irgend einem Punkte desselben zu dem in der Entfernung dN liegenden fortschreiten, die relative Vertheilung der freien Elektricitäten in Bezug auf denselben die gleiche, nur dass die Dichtigkeit der in gleicher Richtung und Entfernung auf ihn wirkenden elektrischen Massen in dem Verhältniss der Dichtigkeiten an beiden Punkten verändert ist. Die Aenderung $\partial V/\partial N$ des Potentials ist also dem Gefälle der elektroskopischen Kräfte proportional.

Nehmen wir ferner an, dass in jeder Volumeinheit der verschiedenen Leiter in der Schliessung überall die gleichen Quantitäten positiver und negativer Elektricität vorhanden sind, so ist die Menge positiver Elektricität, welche in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt $d\omega$ derselben geführt wird,

$$q = -k d\omega \frac{\partial V}{\partial N},$$

wo k eine von der Natur der einzelnen Leiter abhängige, näher zu bestimmende Constante, ihre specifische Leitfähigkeit ist, und das negative Vorzeichen gewählt ist, da sich die positive Elektricität in der Richtung der Abnahme des Potentials bewegt. Eine gleiche Menge negativer Elektricität fliesst in entgegengesetzter Richtung. In den verschiedenen Theilen der Leitung ist der den Gefällen der elektroskopischen Kräfte proportionale Werth $\partial V/\partial N$ dem Querschnitte $d\omega$ der einzelnen Leiter und ihrer specifischen Leitungsfähigkeit k umgekehrt proportional. Hiernach fliesst also durch jeden Querschnitt der ganzen Leitung, auch wenn sich dabei k und $d\omega$ ändern, die gleiche Elektricitätsmenge q .

Die Zersetzung der zusammengesetzten Körper durch den galvanischen Strom, sowie seine Wirkung auf die Magnetnadel kann im Allgemeinen nur von der Quantität Elektricität abhängen, die in jedem Moment in den zu zersetzenden Körper eintritt oder bei der Magnetnadel

vorbeifliesst. Ist also die durch die elektrolytischen und elektromagnetischen Wirkungen gemessene Intensität eines einfachen, unverzweigten Stromes in allen Theilen seiner Leitung die gleiche, wie es die Erfahrung lehrt, so muss durch alle Querschnitte der Leitung in der Zeiteinheit eine gleiche Elektrizitätsmenge fliessen. Dann kann an keiner Stelle der Leitung eine Ansammlung von freier Elektrizität stattfinden.

Als Einheit der specifischen Leitungsfähigkeit k setzen wir hiernach diejenige eines Körpers, in welchem vermöge der Potentialdifferenz $\partial V / \partial N = 1$ durch den Querschnitt Eins in der Zeiteinheit der Elektrizitätsmenge Eins geführt wird.

Die Formel $q = -k d\omega \cdot \partial V / \partial N$ ist schon von Ohm entwickelt worden, nur unter der nicht ganz richtigen Annahme, dass die freien Elektrizitäten, welche an verschiedenen Stellen der Oberfläche der Leiter angehäuft sind, sich im Strom mit gleicher Dichtigkeit auch durch den ganzen Querschnitt hindurch verbreiten. Ist dann die Dichtigkeit in einem Querschnitt gleich U , so sollte die in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt geführte Elektrizitätsmenge $q = -k d\omega \partial U / \partial N$ sein, wo nur die Dichtigkeit U an Stelle des Potentials V gesetzt worden war.

Ist die reducirte Länge des die Quelle der elektromotorischen 347 Erregung schliessenden Leiters gleich l , der Querschnitt desselben constant $d\omega$, sind die Werthe der Potentiale an seinen beiden Enden gleich V_0 und V_1 , so ist die durch den ganzen Leiter in der Zeiteinheit geführte Elektrizitätsmenge

$$Q = \int_0^l q dN = -k d\omega (V_1 - V_0),$$

und die durch jeden einzelnen Querschnitt fliessende Elektrizitätsmenge

$$q = k d\omega \frac{V_0 - V_1}{l} \dots \dots \dots 2)$$

In den verschiedenen Theilen der Leitung ist hiernach auf gleiche Längen l der den Gefällen daselbst proportionale Werth $V_1 - V_0$ proportional dem Leitungswiderstande der Drähte.

Diese Formel entspricht dem Ohm'schen Gesetze, welches die Beziehung der Intensität I zur elektromotorischen Kraft E und dem Leitungsvermögen $K = k d\omega / l$ der Schliessung durch die Formel

$$I = KE = \frac{k d\omega}{l} \cdot E \dots \dots \dots 3)$$

hinstellt. In der Formel 2) ist $V_0 - V_1$ der an den Enden der Leitung wirksamen elektromotorischen Kraft E gleich, so dass also

$$I = q$$

und die Intensität des Stromes gleich der in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt der Leitung geführten Elektrizitätsmenge ist.

- 348 Da die Elektrizität Kraft bewirkt wird, u steigern, wenn der Zu der Reibung, auf irgen im Allgemeinen durch schen Wirkungen des f geleisteten Arbeit äquiv
In welcher Weise den Leitern oder ihnen wir erst am Schlusse d

4.

- 349 Wird der Stromkr einfache Leitung gebildet, in Fig. 129, so lassen sich die Intensitäten des Stromes in jedem einzelnen Theile der Schliessung aus dem Ohm'schen Gesetze ableiten. Dies ist auch dann noch möglich, wenn nicht nur eine, sondern mehrere elektromotorische Kräfte in den verschiedenen Zweigen wirksam sind. Dieses Problem ist schon früher für specielle Fälle von Ohm¹⁾, Pouillet²⁾, später von Poggendorff³⁾ und W. Weber⁴⁾ und zuletzt in ga Allgemeinheit von G. Kirchhoff⁵⁾ gelöst worden.

Fig. 129.

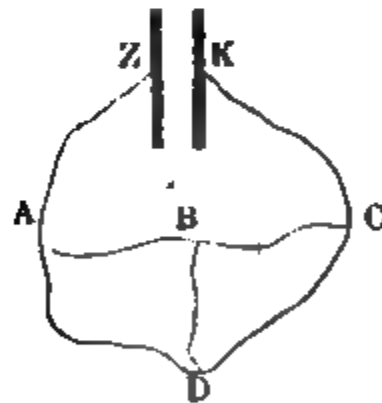


Fig. 130.

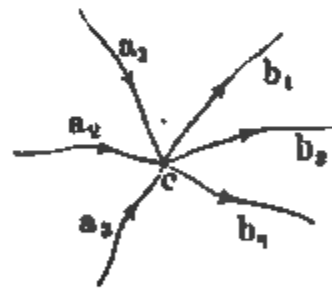
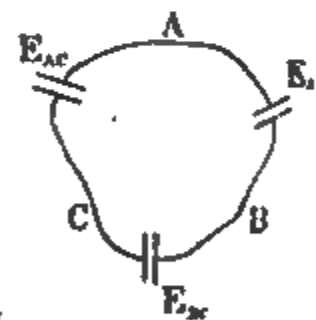


Fig. 131.



Wir wollen die Leiter zunächst als linear annehmen, und ein Leiter von anderer Gestalt durch lineare Leiter von gleichem Widerst ersetzt denken.

Trifft in dem Punkte c, Fig. 130, eine Anzahl Drähte, $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3$, zusammen, und fließt durch die einen a_1, a_2, \dots der galvanische Stru

¹⁾ Ohm, vgl. § 325. — ²⁾ Pouillet, vgl. §. 325. — ³⁾ Poggendor Pogg. Ann. 74, 172, 1841; 55, 158 u. 511, 1842. — ⁴⁾ Wilh. Weber, Pogg. An 67, 273, 1846. Auch Henriot, Pogg. Ann. 53, 279, 1841. — ⁵⁾ Kirchhvo Pogg. Ann. 64, 512, 1845; 72, 497, 1847 u. 75, 189, 1848.

um Punkt c hin, durch die anderen b_1, b_2, \dots von demselben fort, so muss die Summe der Intensitäten sämtlicher Ströme in den einzelnen Drähten:

$$I_{a1} + I_{a2} + \dots I_{b1} + I_{b2} = \Sigma I = 0 \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

sein. Hierbei sind die Intensitäten derjenigen Ströme, welche vom Punkte c fortfließen, mit entgegengesetztem Vorzeichen zu nehmen, wie die der zu ihm hinfließenden Ströme. Würde diese Summe nicht Null sein, so fände an dem Punkte c eine Anhäufung von Elektrizität statt. Gl. 1) nennt man die Continuitätsgleichung¹⁾.

Ist ferner in einem geschlossenen Kreise von Leitern A, B, C, \dots , Fig. 131, an deren Berührungsstellen elektromotorische Kräfte E_{AB}, E_{BC} u. s. f. thätig sind, der Widerstand der einzelnen Leiter gleich r_a, r_b, r_c , bezeichnen wir die Potentiale der freien Elektrizitäten auf das Innere an beiden Enden jedes Leiters mit V_a und v_a, V_b und v_b u. s. f., und ist die Intensität des jeden einzelnen Leiter durchfließenden Stromes gleich I_a, I_b, I_c, \dots , so ist $I_a = (V_a - v_a)/r$, oder:

$$r_a I_a = V_a - v_a$$

ebenso

$$r_b I_b = V_b - v_b$$

$$r_c I_c = V_c - v_c$$

oder beim Addiren

$$\Sigma r I = V_a - v_a + V_b - v_b + V_c - v_c$$

Die Werthe $V_b - v_a, V_c - v_b$ sind den elektromotorischen Kräften E_{AB}, E_{BC}, \dots gleich, so dass wir in dem geschlossenen Kreise haben:

$$\Sigma r I = \Sigma E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Die Intensitäten sind auch hier alle nach derselben Richtung fortschreitend als positiv gezählt. Diese Gleichung ist die Leitungsgleichung. Sie gilt für jeden geschlossenen Kreis in einer verzweigten Leitung, z. B. für $AZKCEA$ in Fig. 129, da hier ebenfalls, wenn man von einem Punkte ausgehend im Kreise herum zu demselben zurückkehrt, die Summe aller Veränderungen des Potentials Null sein muss²⁾. Man bezeichnet die Formeln 1) und 2) mit dem Namen des Kirchhoff'schen Gesetzes.

Bosscha³⁾ hat zu diesen Theoremen einige Zusätze gegeben. 350

1) Ist in einem System von linearen Leitern, welches beliebige elektromotorische Kräfte enthält, in einem derselben A die Intensität des Stromes Null, so kann man ihn und die etwa darin befindliche elektromotorische Kraft ohne Aenderung der Intensität der Ströme in den übrigen Leitern fortnehmen.

2) Ist in jenem Leiter A keine elektromotorische Kraft enthalten, so kann man seine Endpunkte m und n direct mit einander verbinden.

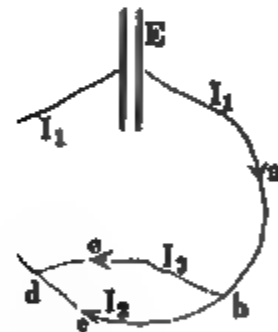
¹⁾ Maxwell, Treatise 1, 399 u. a. a. O. — ²⁾ Vgl. auch Chwolson, Rep. de Phys. 24, 291. 1888. Beibl. 12, 586. — ³⁾ Bosscha, Pogg. Ann. 104, 460, 1858. Aehnliche Sätze von Andr. Grey, Phil. Mag. [5] 24, 278, 1887. Beibl. 12, 58. Weitere Beweise für den zweiten Kirchhoff'schen Satz von Borgmann, J. d. russ. phys.-chem. Ges. [1] 18, 8, 1886. Beibl. 11, 51. Sluginow, J. d. russ. phys.-chem. Ges. [6] 18, 177, 1886. Beibl. 11, 350.

ne elektromotorische Kraft
ne ihr gleiche und gleich
enden Leitern anbringen
3) Befinden sich in einer
l b, so dass eine in a befi
t erzeugt, so kann man,
schneiden, und ebenso
schneiden. Auch kann
rs direct vereinen.

Die Sätze sind ohne Schwierigkeit aus den Kirchhoff'schen Formeln
eiten. Sie sind oft sehr bequem, um in verzweigten Leitungen die
sität des Stromes in den einzelnen Zweigen zu bestimmen.
Weiter lässt sich zeigen: 1) dass, wenn die in ein System eintreten-
ströme constant erhalten werden, sie sich so vertheilen, dass das
mum der Wärme erzeugt wird; 2) dass, wenn constante elektro-
rische Kräfte im System bestehen, die Wärmeentwicklung grösser
ls wenn irgend ein Theil der Leitung entfernt wäre ¹⁾).

Wir wollen von der Anwendung der Kirchhoff'schen Formeln
s für die Praxis wichtige Beispiele geben.

Fig. 132.



Durch die elektromotorische Kraft E möge
ein Strom von der Intensität I_1 in dem Draht
 Eab , Fig. 132, erzeugt werden, welcher sich
bei b in die zwei Drähte bcd und bcd theilt.
um bei d wieder in den zur Stelle der elektro-
motorischen Erregung E führenden Draht d/E
zu treten. Es sei:

die Intensität des Stromes im Draht $baEfd$ und
sein Widerstand $= I_1$ und r_1

Intensität im Draht bcd und sein Widerstand . . . $= I_2$ und r_2

Intensität im Draht bcd und sein Widerstand . . . $= I_3$ und r_3 .

In dem Kreise bcd ist keine elektromotorische Kraft thätig, folglich
nach Formel 2), §. 352:

$$I_2 r_2 - I_3 r_3 = 0 \quad 1)$$

$$\text{d. h. } I_2 : I_3 = r_3 : r_2$$

Die Intensitäten der Ströme in den parallelen Zweigen bcd und
verhalten sich also umgekehrt wie ihre Widerstände.

Ferner ist nach derselben Formel:

$$\text{im Kreise } EabcdfE \quad I_1 r_1 + I_2 r_2 = E \quad 2)$$

$$\text{„ „ } EabedfE \quad I_1 r_1 + I_3 r_3 = E \quad 3)$$

$$\text{nach Formel 1), §. 352:} \quad I_1 - I_2 - I_3 = 0 \quad 4)$$

¹⁾ J. Larmor, Journ. Math. Soc. 1885, p. 26. Beibl. 10, 185.

Substituirt man die Werthe I_2 und I_3 aus 2) und 3) in 4), so erhält man:

$$I_1 = \frac{E(r_2 + r_3)}{r_1 r_2 + r_2 r_3 + r_3 r_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

Beim Einsetzen dieses Werthes in 2) und 3) ergibt sich:

$$I_2 = \frac{E r_3}{r_1 r_2 + r_2 r_3 + r_3 r_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

$$I_3 = \frac{E r_2}{r_1 r_2 + r_2 r_3 + r_3 r_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7)$$

Addirt man die Intensitäten I_2 und I_3 , so erhält man die Intensität I_1 .

Die Summe der Intensitäten in den parallelen Zweigen des verzweigten Theiles des Schliessungskreises ist demnach gleich der Intensität des Stromes im unverzweigten Theile desselben.

Der Widerstand des gesammten Schliessungskreises W ergibt sich aus der Formel 5) für I_1 :

$$W = \frac{E}{I_1} = \frac{r_1 r_2 + r_2 r_3 + r_3 r_1}{r_2 + r_3} = r_1 + \frac{r_2 r_3}{r_2 + r_3}.$$

Subtrahirt man hiervon den Widerstand r_1 des unverzweigten Theiles der Schliessung, so ergibt sich der Widerstand $r_{(2+3)}$ der beiden parallelen Zweige bcd und bed zusammen:

$$r_{(2+3)} = \frac{r_2 r_3}{r_2 + r_3} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{r_{(2+3)}} = \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

Dies ergibt sich auch direct. Sind $\lambda_2 = 1/r_2$ und $\lambda_3 = 1/r_3$ die 352 relativen Leitfähigkeiten der parallelen Leiter, so kann man sie durch gleich lange Drähte aus gleichem Metall von dem Querschnitte λ_2 und λ_3 ersetzen. Dann ist ihre gemeinsame Leitfähigkeit, wenn wir sie der Länge nach zusammengelegt denken, $\lambda_{(2+3)} = \lambda_2 + \lambda_3$. Setzen wir $1/r_{(2+3)} = \lambda_{(2+3)}$, so folgt die Formel 8).

Auf ganz analoge Weise ergibt sich die Leitfähigkeit $\lambda_{(2,3,4)}$ dreier paralleler Leiter gleich der Summe $\lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4$ ihrer Leitfähigkeiten und umgekehrt, wenn die Widerstände r_2, r_3, r_4 sind

$$\frac{1}{r_{(2+3+4)}} = \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_4} \text{ u. s. f. } ^1).$$

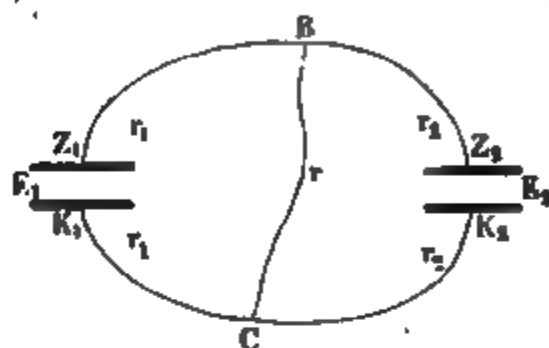
Die Formel 8) ist schon von Ohm aufgestellt, und von ihm und Fechner durch Experimente bestätigt worden (s. §. 325 u. 326). Sie ist auch durch Versuche von R. Lenz²⁾ für die Theilung des Stromes zwischen zersetzbaren Leitern, Lösungen von Zink und Kupfervitriol und von sal-

¹⁾ Vgl. auch Samuel, Lum. électr. 30, 605, 1888 und Cailho, ibid. 31, 97, 1889; Beibl. 13, 171. — ²⁾ R. Lenz, Bullet. de St. Petersb. 10, 1, 1876.

petersäure
in den ne
ihren nega
stände de
Drahtcoml

333 Ein anderes Beispiel ist die Verbindung zweier Ketten $Z_1 A_1$ und $Z_2 K_2$ (Fig. 133) durch zwei Drähte $Z_1 B Z_2$ und $K_1 C K_2$, welche durch einen „Brückendraht“ BC miteinander verbunden sind.

Fig. 133.



Die elektromotorischen Kräfte der beiden Ketten seien E_1 und E_2 , die Widerstände der Zweige $BZ_1 K_1 C$, $BZ_2 K_2 C$ gleich r_1 und r_2 , der Widerstand des Zweiges BC sei r , die Intensität der Ströme in den drei Zweigen sei I_1 , I_2 und I . Dann ist in den Kreisen $Z_1 K_1 C B$ und $Z_2 K_2 C B$

$$E_1 = Ir + I_1 r_1, \quad E_2 = Ir + I_2 r_2,$$

und im Punkte B $I = I_1 + I_2$.

Hieraus folgt:

$$I(r r_1 + r_1 r_2 + r_2 r) = E_1 r_2 + E_2 r_1.$$

1) Sind zuerst die Elemente $Z_1 K_1$ und $Z_2 K_2$ einander gleich und so gestellt, dass z. B. Z_1 und Z_2 Zinkplatten, K_1 und K_2 Kupferplatten in verdünnter Schwefelsäure sind, sie also durch den Draht BC neben einander verbunden sind, so ist $E_1 = E_2$, also

$$I = \frac{E_1}{r + \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}} \dots \dots \dots$$

$r_1 r_2 / (r_1 + r_2)$ ist aber der Widerstand der neben einander gestellten Elemente $Z_1 K_1$ und $Z_2 K_2$ und ihrer unveränderlich gedachten Drähte $Z_1 B$, $B Z_2$, $K_1 C$, $C K_2$ mit dem Schliessungsdraht BC ; wie §. 322, 7 erwähnt wurde, zwei neben einander verbundene Elemente wirken wie ein einziges von derselben elektromotorischen Kraft E_1 , aber kleinerem Widerstande. Ist $r_1 = r_2$, so folgt:

$$I = \frac{E_1}{r + \frac{1}{2} r_1}.$$

Die beiden neben einander gestellten gleichen Elemente wirken wie ein solches von gleicher elektromotorischer Kraft, aber von halbem Widerstande. Dasselbe lässt sich von n neben einander gestellten Elementen beweisen, welche sich bei verschwindendem Widerstande der Verbindungsdrähte wie ein n mal so grosses Element verhalten.

Sind die Elemente $Z_1 K_1$ und $Z_2 K_2$ wie vorher so gestellt, dass ihre Ströme im Kreise $Z_1 K_1 C K_2 Z_2 B$ einander entgegen wirken, so ist die Intensität I_2 in dem Zweige $C Z_2 K_2 C$:

$$I_2 = - \frac{E_1 r - E_2 (r + r_1)}{r r_1 + r_1 r_2 + r_2 r}.$$

Verändern wir den Widerstand r des Zweiges BC , bis in dem Zweige BZ_2K_2C kein Strom fließt, also $I_2 = 0$ ist, so ist:

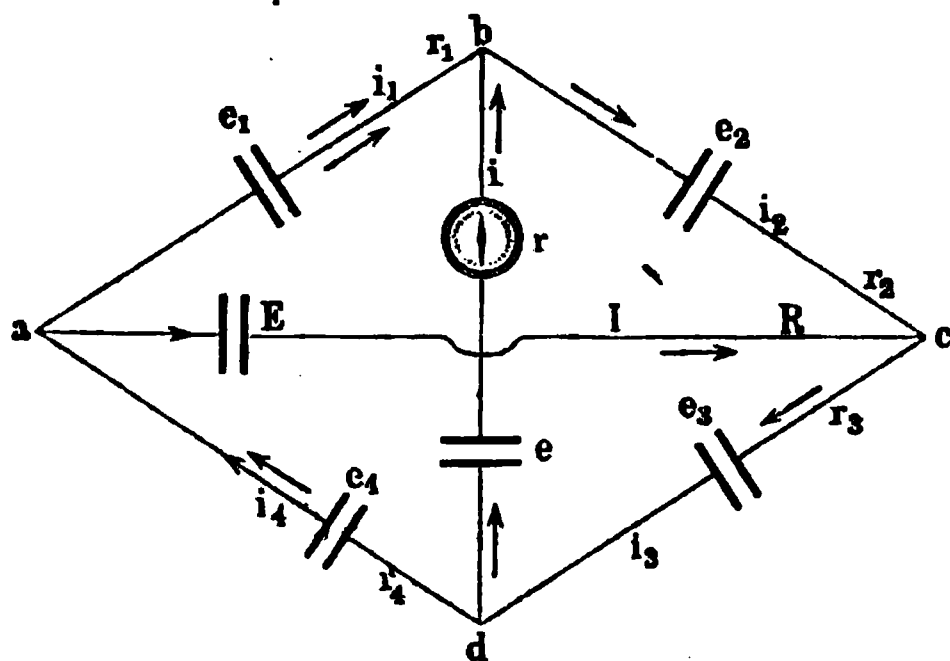
$$E_2 = E_1 \cdot \frac{r}{r + r_1} 2)$$

2) Die Elemente $Z_1 K_1$ und $Z_2 K_2$ seien so gestellt, dass sich ihre Ströme in dem Zweige $B Z_1 K_1 C$ addiren. Wir setzen dann statt E_2 den Werth $-E_{(2)}$. Aendern wir den Widerstand r_1 so ab, dass in dem Zweige $B C$ kein Strom fliesst, also $I = 0$ ist, so folgt:

[illegible]

Ferner seien in einem aus sechs Leitern bestehenden System, deren 354 vier den Seiten ab, bc, cd, da , zwei den Diagonalen ac und bd eines

Fig. 134.



Parallelogramms $a b c d$ entsprechen, elektromotorische Kräfte e_1, e_2, e_3, e_4, e und E thätig, wie in beifolgender Figur 134.

Die Widerstände der Zweige seien der Reihe nach r_1, r_2, r_2, r_4, r und R , die Stromstärken i_1, i_2, i_3, i_4, i und J . Dann folgt aus dem ersten Kirchhoff'schen Satze, dass die Stromstärken $i_2 = i + i_1, i_3 = i + i_1 + J, i_4 = i_1 + J$ sind. Ferner ist in den Dreiecken abd und bcd :

$$e_1 - e + e_4 = i_1 r_1 - i r + (i_1 + J) r_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

$$e_2 + e_3 + e = (i + i_1)r_2 + (i + i_1 + J)r_3 + ir. \quad 2)$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich ganz allgemein der Satz ableiten: Wenn in sämtlichen sechs Zweigen der Combination beliebige elektromotorische Kräfte wirken (die auch Null sein können), und in dem einen Diagonalzweige die Stromintensität beim Schliessen und Oeffnen des

ren sich nicht ändert, so sind
de der einander gegenüber lie
kehrt²⁾).

Wird z. B. der Zweig ac geöffn
ke i dabei constant bleibt, gehe

$$e_1 - e' + e_4 = i_1 r - i_1$$

$$e_2 + e_3 + e = (i + i_1) r$$

Dividirt man die Gleichungen
er, so wird

$$(i_1 - i_1') (r_1 + r_4) = J w_4$$

$$(r_1 + r_4)/(r_2 + r_1) = r_4/r_3$$

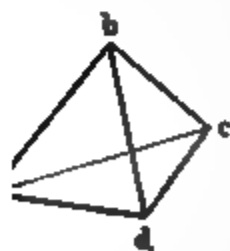
Von speciellem Interesse ist dieser Satz für den Fall, dass nur allein
elektromotorische Kraft E im Diagonalzweige ac wirkt, alle übrigen
, $e_2, e_3, e_4 = 0$ sind. Wird dann das Verhältniss der Widerstände
Seitenzweige so abgeändert, dass in „dem Brücken-zweige“ bd kein
m fliesst, was man durch ein in denselben eingeschaltetes Gal
vometer erkennen kann, also der Widerstand dieses Zweiges nun nicht
 r in die Formeln eingeht, so kann man in Folge des Verhältnisses
 $r_1 = r_4 : r_3$ die Widerstände z. B. von r_1 und r_2 mit einander ver
ehen, wenn das Verhältniss von $r_4 : r_3$ gegeben ist. Dies ist die so
annte Wheatstone'sche Drahtcombination.

Dieses Verhältniss folgt auch unmittelbar daraus, dass hierbei die
 a bis c in abc und adc sich gleichmässig ändernden Potentiale
und d einander gleich sind, also durch einen diese Punkte verbin
len Draht bd kein Strom fließen kann.

Ist nur in einen Seitenzweig, z. B. bc , eine galvanische Kette ein
haltet, sind sonst keine elektromotorischen Kräfte vorhanden, so bleibt
elbe Verhältniss der Widerstände bestehen, falls in bd kein Strom

¹⁾ O. Frölich, Wied. Ann. 30, 156, 1887. — Häufig zeichnet man die
e Figur in Gestalt eines Tetraëders, Fig. 135, wobei die Correspondenz
der einander gegenüber liegenden Zweige besonders gut her
vortritt. Siehe auch Guglielmo, Atti di Torino 17, 1881.
1882; auch Rivista Scient. industr. 1887; Beibl. 12, 369. —

Fig. 135.



²⁾ Vgl. die Rechnung von H. Weber (Ver. f. Naturwiss. in
Braunschweig, 1886/87; S. 19; siehe auch Rosén, Öfvers.
af k. Vetensk. Akad.-Förhandl. 1887, Nr. 4, p. 293; Beibl.
11, 643), welcher den Satz folgendermaassen erweitert:

Wenn eine gewisse Beziehung zwischen den Wider
ständen in einem willkürlichen Leiternetze besteht und eine
elektromotorische Kraft in einem gewissen Leiter A keinen
Strom in einem gewissen Leiter B verursacht, so bleibt
n man elektromotorische Kräfte beliebig in dem Netze anbringt und dieselbe
ehung zwischen den Widerständen erfüllt ist, die Stromstärke in B die
he, mag die Leitung A geschlossen oder unterbrochen sein.

fließen soll. Man kann so den Widerstand des Zweiges bc , d. h. den der Kette bestimmen, wenn das Verhältniss $r_4 : r_3$ und der Widerstand r_1 gegeben ist (Methode von Mance).

Es hat keine Schwierigkeiten, aus den Kirchhoff'schen Sätzen die Stromstärken in den verschiedenen Zweigen der Drahtcombination specieller zu berechnen, mögen in ihnen diese oder jene elektromotorische Kräfte wirken. Für den Fall von nur einer elektromotorischen Kraft E stimmen die Stromstärken mit den experimentellen Bestimmungen von Pogendorff und W. Weber völlig überein ¹⁾.

Ändern sich die elektromotorischen Kräfte und Widerstände der Zweige mit der Stromstärke ²⁾, so also e_1 um de_1/di_1 u. s. f., $i_1 w_1$ um $d(i_1 w_1)/di_1$ u. s. f. sich ändern, und bezeichnet man die Spannungsdifferenzen an den Enden der einzelnen Zweige mit $p_1 = e_1 - i_1 r_1$ u. s. f., so tritt Gleichgewicht ein, wenn

$$\frac{dp_1}{di_1} \cdot \frac{dp_3}{di_3} = \frac{dp_2}{di_2} \cdot \frac{dp_4}{di_4}$$

ist ³⁾.

Sind die Widerstände und elektromotorischen Kräfte von der Stromstärke unabhängig, so wird $dp_1/di_1 = r_1$ u. s. f., das gewöhnliche Gesetz der Brückencombination tritt also in Kraft.

Sonst ist

$$-\frac{dp_1}{di_1} = r_1 + i_1 \frac{dr_1}{di_1} - \frac{de_1}{di_1} \text{ u. s. f.}$$

Die Nullstellung der Brücke giebt also einen anderen Widerstand als den wahren r_1 . Ist der Widerstand r_1 als constant anzusehen, so wird die Gleichung $-\frac{dp_1}{di_1} = r - \frac{de_1}{di_1}$, giebt also einen von dem wahren Widerstande um de_1/di_1 abweichenden Werth.

Wir werden diese und ähnliche Gleichungen noch bei der Betrachtung der Selbstinduction zu behandeln haben.

6. Stromverzweigung in körperlichen Leitern.

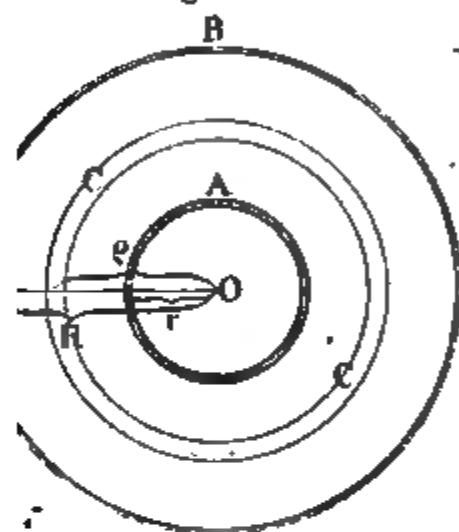
Unsere bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Ströme, welche einfache oder verzweigte lineare Leiter durchfließen, deren Querschnitt

¹⁾ Ueber die Stromverzweigung in linearen Leitern, vgl. auch: Cl. Maxwell, Treatise, 2. ed., 1, 367, 1881. J. A. Fleming, Vertheilung in einem Netzwerke von Leitern; Phil. Mag. [5] 20, 221, 1885. R. Ulbricht, Allgemeine Sätze; Elektrotechn. Zeitschr. 11, 270, 1888; Beibl. 12, 677. Guillaume, Stromverzweigungen; Compt. rend. 112, 223, 1891; Beibl. 15, 360. Shaw, Pneumatisches Analogon zur Wheatstone'schen Brücke; Proc. Roy. Soc. London 47, 462, 1889; Beibl. 15, 425. — ²⁾ Dergleichen Änderungen treten durch Erwärmung der Drähte in Folge des Stromes auf, bei Änderungen von i durch Inductionsströme, ferner bei Einschaltung von Lichtbogen, deren Widerstand annähernd als umgekehrt proportional der Stromstärke zu nehmen ist u. s. f. — ³⁾ Frölich, Elektr. Zeitschr. 9, 137, 1888.

hrer ganzen Länge
durch den ganzen
Ströme die gleiche
er, einem Draht, der
itt, gleich von der
er sich durch den ga
gerechtfertigt ist (s
Bleibt der Querschn

galvanische Strom in ihren verschiedenen Theilen mit verschiedener
nsität je nach dem Verhältniss und der Natur des Weges, den er

Fig. 136.



in jeder Richtung zu durchfließen hat.
Der Widerstand eines solchen Leiters
von veränderlichem Querschnitt und die
Vertheilung des Stromes in demselben
kann durch Rechnung bestimmt werden.

Wir wollen zuerst einige einfache
Beispiele hiervon angeben. Zwei kreis-
förmige concentrische Leiter A und B,
Fig. 136, von den Radien r und R seien
in einer Flüssigkeit von dem specifischen
Widerstande γ einander gegenüber ge-
stellt, ähnlich wie z. B. die Kupfer-
und Zinkcylinder der Daniell'schen

e. Es sei der Widerstand der Flüssigkeitsschicht zwischen beiden
ern A und B zu bestimmen ¹⁾.

Der Widerstand w einer im Abstände ϱ vom Mittelpunkte O ent-
ten kreisförmigen Schicht CC der Lösung von der Dicke $d\varrho$ ist
portional ihrer Dicke $d\varrho$ und umgekehrt proportional ihrem Umfange
; also:

$$w = \gamma \frac{d\varrho}{2\varrho\pi}.$$

Der Gesamtwiderstand W der Flüssigkeit zwischen A und B ist
nach:

$$W = \frac{\gamma}{2\pi} \int_r^R \frac{d\varrho}{\varrho} = \frac{\gamma}{2\pi} \log \frac{R}{r} \text{ } ^2).$$

Der Widerstand ist also nur von dem Verhältniss der Radien R u
ider kreisförmiger Leiter, nicht von ihrer wirklichen Entfernung
fig.

Dieses Resultat ist experimentell von Saweljew ³⁾ bestätigt word

¹⁾ Ueber den Widerstand von Räumen zwischen zwei excentrisch gestell
derflächen mit parallelen Axen s. Blavier, J. de Phys. 3, 115, 18
Formeln entsprechen den §. 134 erwähnten. — ²⁾ Poggendorff, Po
55, 47, 1842; vgl. die Formeln über die Capacität und Wärmeleit
ylindern §. 133 u. fde. — ³⁾ Saweljew, Erman's Archiv 15, 78, 1856.

Ferner seien zwei kreisförmige Platten *A* und *B*, Fig. 137, von den Radien *r* und *R* in einer Flüssigkeit vom specifischen Widerstande γ im Abstände *e* einander gegenüber gestellt, so dass die Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte *oO* auf beiden senkrecht steht. Der Strom verzweige sich nicht ausserhalb des Kegelmantels, welcher durch die Umfänge der beiden Kreisscheiben gelegt ist. Die Spitze dieses Kegels liege im Punkte *C*. Der Abstand *Co* sei gleich *a*. Ein Kreisschnitt der Flüssigkeit *DF*, im Abstände $CD = a + \varepsilon$ von *C*, hat den Radius:

$$\rho = \frac{a + \varepsilon}{a} \cdot r, \text{ also die Oberfläche } \left(\frac{a + \varepsilon}{a}\right)^2 r^2 \pi.$$

Ist die Dicke dieses Kreisschnittes *dε*, so ist sein Widerstand *w*:

$$w = \frac{\gamma a^2 d\varepsilon}{(a + \varepsilon)^2 r^2 \pi},$$

also der Widerstand *W* der Flüssigkeit zwischen den Platten *A* und *B*:

$$W = \frac{\gamma a^2}{r^2 \pi} \int_0^e \frac{d\varepsilon}{(a + \varepsilon)^2} = \frac{\gamma a}{r^2 \pi} \left(\frac{e}{a + e} \right).$$

Führen wir hier für *a* seinen Werth $a = er/(R - r)$ ein, so ist:

$$W = \frac{\gamma e}{\pi r R} \dots \dots \dots 1)$$

Fig. 137.



Werden dieselben Platten in verschiedenen Entfernungen *e* von einander aufgestellt, so verhalten sich die jedesmaligen Widerstände direct wie die Entfernungen *e*.

Nach dieser Formel lässt sich die Intensität von Strömen berechnen, welche in einem

gegebenen Schliessungsbogen durch Elemente erregt werden, die aus zwei verschieden gröszen, in einer Flüssigkeit parallel einander gegenüber gestellten, einander ähnlichen Kupfer- und Zinkplatten gebildet werden. Am Anfang ist es völlig gleich, ob die Kupferplatte oder die Zinkplatte die grössere der beiden Platten ist. Bei längerer Schliessung nimmt indess in Folge secundärer Umstände die Intensität des Stromes schneller ab, wenn die Kupferplatte die kleinere ist ¹⁾ (s. das Capitel „Polarisation“).

Ebenso kann man nach obiger Formel den Widerstand von conischen Röhren berechnen, die mit irgend einer Flüssigkeit gefüllt sind. Da man bei solchen Röhren die Radien *r* und *R* ihrer Endflächen schwer

¹⁾ Fechner, Maassbestimmungen, S. 93 u. folg.

Diese Gleichung lässt sich, ganz ähnlich wie die analoge Gleichung in der Hydrodynamik, ableiten. Ein Punkt des vom Strome durchflossenen Körpers habe die Coordinaten xyz . Man construirt ein kleines Parallelepiped, dessen eine Ecke dieser Punkt ist, dessen Kanten Δx , Δy und Δz die Verlängerungen der Coordinaten xyz bilden. Bezeichnet man die in der Richtung der x -, y - und z -Axe in dieses Parallelepiped von einer Seite eintretenden Elektrizitätsmengen mit q_x , q_y und q_z , so sind die auf den entgegengesetzten Seiten austretenden Elektrizitätsmengen bezw.

also die in dem Parallelogramm im Ganzen zurückbleibende Elektrizitätsmenge

Ist die Strömung constant geworden, so muss diese Elektrizitätsmenge gleich Null sein. Wir haben also

Bezeichnet V das Potential aller freien elektrischen Massen in dem Körper auf die Elektrizitätseinheit im Punkte xyz , so sind die nach den drei Axen wirkenden Componenten der die Einheit der Elektrizitäten bewegenden Kräfte bez. $\partial V/\partial x$, $\partial V/\partial y$ und $\partial V/\partial z$. — Die Leitfähigkeit des Körpers sei k , dann sind die in der Richtung der x -, y - und z -Axe durch die Flächen $\Delta y \Delta z$, $\Delta x \Delta z$ und $\Delta y \Delta x$ in das Parallelepiped eintretenden Elektrizitätsmengen

Führen wir diese Werthe in die Gleichung 2) ein, wobei der Werth $\Delta x \Delta y \Delta z$, also der Rauminhalt des Parallelepipeds, sich forthebt, so erhalten wir

Zu dieser Gleichung kommen noch die Grenzbedingungen an der Oberfläche des Körpers und an der Trennungsfläche der verschiedenen, ihn zusammensetzenden heterogenen Theile.

$$\frac{\partial V}{\partial N} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

wenn die Fläche einen Einströmungs- oder Ausströmungspunkt enthält, muss die durch die Fläche fließende Elektrizitätsmenge der durch jenen Punkt zu- oder abgeführten Elektrizitätsmenge gleich sein.

Aus den Formeln des §. 361 hat v. Helmholtz¹⁾ noch folgende 363 allgemeinere Sätze entwickelt, die häufig eine Anwendung finden können.

I. Princip der Superposition der elektrischen Ströme. Wenn in einem Leitersysteme an verschiedenen Stellen elektromotorische Kräfte vorkommen, so ist das Potential an jedem Punkte desselben gleich der Summe der durch die einzelnen elektromotorischen Kräfte für sich daselbst erzeugten Potentiale. Das Gleiche gilt von den nach den drei Axen genommenen Componenten der Potentiale.

Dieser Satz ist schon von Smaasen²⁾ und von E. du Bois-Reymond³⁾ ausgesprochen und von v. Helmholtz bewiesen worden. Theilt man nämlich die elektromotorischen Kräfte in zwei Gruppen A und B , von denen jede für sich das Potential V_a bzw. V_b erzeugt, so geben die Formeln (1) bis (4) bei Einführung von V_a und V_b die Potentiale durch jede dieser Gruppen. Addirt man dann die entsprechenden Formeln (1a) und (1b) u. s. f., so entsprechen auch die erhaltenen Werthe den ursprünglichen Formeln, in die man direct die Werthe $V_a + V_b$ eingeführt hat. Da jede Gruppe A und B wiederum in gleicher Weise getheilt werden kann, so ist hiernach obiger Satz bewiesen.

II. Princip der elektromotorischen Oberfläche. 1) Wirken in einem Leiter A innere elektromotorische Kräfte E , so lassen sich auf seiner Oberfläche elektromotorische Kräfte annehmen, die in einem angelegten Leiter B die gleichen abgeleiteten Ströme hervorbringen, wie jene inneren Kräfte.

Das Potential an den verschiedenen Stellen der Oberfläche von A allein sei V_a . Nehmen wir dann auf derselben von aussen nach innen wirkende elektromotorische Kräfte $-E_1$ an, welche gleich dV_a/dN sind (die Oberfläche ist „negativ wirksam“), und legen wir an A einen indifferenten Körper B , so ist an der Berührungsstelle das Potential $U = V_a$; es ist also in B nach Gleichung (4) das Potential $V_b = 0$ und ebenso $dV_b/dN = 0$. In B findet also weder eine Spannung noch ein Strom statt, und die Potentiale in A bleiben unverändert, wie vor der Ableitung. Die auf der Oberfläche angenommenen elektromotorischen Kräfte $-E_1$ compensiren also die Kräfte E völlig. Nehmen wir die Kräfte E_1 in entgegengesetzter Richtung als $+E_1$ auf der Oberfläche wirksam an, so ersetzen sie direct die Kräfte E .

2) Die Potentiale und Stromcomponenten in dem Inneren des Leiters A während der Ableitung durch Leiter B sind gleich der Summe der durch die inneren elektromotorischen Kräfte E und die auf der

¹⁾ v. Helmholtz, Pogg. Ann. 89, 211 u. 353, 1853. — ²⁾ Smaasen, Pogg. Ann. 61, 161, 1846. — ³⁾ E. du Bois-Reymond, Untersuchungen 1, 647.

(positiv wirksamen) Oberfläche gedachten Kräfte E_1 hervorgebrachten Werthe derselben.

Ist das Potential an einer Stelle a von A durch die inneren Kräfte vor der Ableitung V_0 , nach derselben V_1 , so wird, wenn die Oberfläche im letzteren Falle negativ wirksam gemacht wird und ihr Potential auf a gleich V_2 ist, wiederum das ganze Potential in a gleich V_0 . Es ist also

$$V_0 = V_1 - V_2 \text{ oder } V_1 = V_0 + V_2 \text{ w. z. b. w.}$$

3) Es lässt sich nach dem Vorherigen beweisen, dass verschiedene Vertheilungsweisen elektromotorischer Kräfte auf der Oberfläche von A nur dann in einem angelegten Leiter B die gleichen abgeleiteten Ströme geben, wie die inneren Kräfte, wenn sie sich durch nur eine Constante unterscheiden. Dagegen kann dieselbe wirksame Oberfläche verschiedenen Vertheilungen elektromotorischer Kräfte im Inneren des Leiters entsprechen, wenn hierbei letztere auf den entsprechenden Stellen der Oberfläche gleiche Potentiale hervorbringen.

4) Hieraus folgt unmittelbar, dass man an Stelle eines körperlichen Leiters A , in welchem bestimmte elektromotorische Kräfte thätig sind, und der an zwei Stellen durch beliebige lineare Leiter B abgeleitet ist, einen linearen Leiter C von bestimmter elektromotorischer Kraft und bestimmten Widerstände setzen kann, welcher in jenen Leitern B dieselben Ströme erzeugt, wie der körperliche Leiter. Hierzu ist nur nöthig, dass die an Stelle des Körpers A an den Contactstellen mit Leiter B nach (2) gesetzten elektromotorischen Kräfte den an denselben Stellen im Leiter C wirkenden Kräften gleich sind. Dieser Satz ist gleichfalls schon von Kirchhoff (l. c.) für den speciellen Fall bewiesen, dass die Fläche, an der elektromotorische Kräfte auftreten, den Leiter A in zwei völlig getrennte Stücke zerlegt.

III. Tritt an der Berührungsstelle F zweier heterogener Körper eine elektromotorische Kraft auf, so ist dieselbe gleich der Differenz der Potentiale $V_1 - V_2$ zu beiden Seiten von F . Beim Durchgang durch diese Fläche ändert sich also das Potential. Haben die Körper gleiches Leitvermögen κ , so sind nach der Gleichung 3), §. 361 die Differentialquotienten desselben nach beiden Seiten gleich; haben sie verschiedenes Leitungsvermögen, so sind sie verschieden. Im ersten Falle kann man die elektromotorische Kraft an jener Berührungsfläche eine Doppelschicht positiver und negativer Elektricität von gleicher Dichtigkeit δ ersetzt denken, welche im Abstände $+\varepsilon$ und $-\varepsilon$ von der Fläche F ihr parallel gelagert sind. Ist das Potential in der Fläche selbst u , so wird es in der ersten Schicht $u + \varepsilon\delta u$, also in den entgegengesetzten Seiten gerichteten kleinen Abständen Δn_1 und Δn_2 von derselben (oder $\Delta n_1 - \varepsilon$ und $\Delta n_1 + \varepsilon$ von der Fläche F)

$$V_1 = u + \varepsilon\delta u + \frac{du}{dn_1} (\Delta n_1 - \varepsilon) + \dots$$

$$V_2 = u + \varepsilon\delta u + \frac{du}{dn_2} (\Delta n_2 + \varepsilon) + \dots$$

Analoge Werthe ergeben sich für die um $-\varepsilon$ von der Fläche F entfernte negativ elektrische Schicht. Bei der Addition der für dieselben Punkte gefundenen Werthe für beide Schichten ist:

$$V_1 = 2\varepsilon\delta u - 2\varepsilon \frac{du}{dn_1}, \quad V_2 = 2\varepsilon\delta u + 2\varepsilon \frac{du}{dn_2},$$

$$V_1 - V_2 = -2\varepsilon \left(\frac{du}{dn_1} + \frac{du}{dn_2} \right).$$

Da beim Durchgang durch eine mit Elektrizität von der Dichtigkeit σ belegte Fläche

$$\frac{du}{dn_1} + \frac{du}{dn_2} = -4\pi\sigma$$

ist, so folgt

$$V_1 - V_2 = 8\pi\sigma\varepsilon = 4\pi m, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo wir $m = 2\sigma\varepsilon$ das „elektrische Moment der elektromotorischen Fläche“ nennen könnten. — Ist auch das Leitvermögen der Körper verschieden, so müssen die Schichten eine verschiedene Dichtigkeit haben. — Ist keine elektromotorische Kraft vorhanden, sondern nur das Leitvermögen verschieden, so muss $V_1 = V_2$, aber dV_1/dn_1 von dV_2/dn_2 verschieden sein. Dies wird erreicht, wenn man nur eine elektrische Schicht von der Dichtigkeit σ_1 an der Grenzfläche annimmt, wo dann

$$\frac{dV_1}{dn_1} + \frac{dV_2}{dn_2} = -4\pi\sigma_1 \text{ ist } . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Auf diese Weise können wir die Betrachtung der Strombildung in Körpern auf die Annahme von einfachen elektrischen Schichten auf ihrer Oberfläche und an der Berührungsstelle elektromotorisch gegen einander unwirksamer, verschieden gut leitender Theile derselben und von Doppelschichten an den Contactstellen elektromotorisch wirkender Theile derselben zurückführen und so die betreffenden Aufgaben mit Hülfe der bekannten Sätze der Potentialtheorie lösen. Jene Doppelschichten sind durch Gleichung 1) gegeben, und nach ihrer Aufstellung muss man die einfachen Schichten so bestimmen, dass die Potentiale der ersten und zweiten zusammen genommen die Gleichungen von Kirchhoff erfüllen.

Wirken elektromotorische Kräfte in einem homogenen Körper A , so können wir sie durch eine Vertheilung elektrischer Massen M ersetzt und den Körper mit dem mit gleichem Stoff erfüllten unendlichen Raum B umgeben denken. In demselben ist dann das Potential nur von den Massen M abhängig, also bekannt. Wir können sie durch eine elektromotorische Oberfläche, bzw. eine elektrische Doppelschicht auf A ersetzen, die in B dasselbe Potential hervorruft. Die Ströme in A allein sind gleich der Differenz derjenigen Ströme, welche durch die inneren Kräfte in A und durch die elektromotorische Oberfläche in dem Systeme $A + B$ hervorgerufen werden (nach II, 2). Man kann so häufig leichter

die Strömungscurven und Curven gleicher Spannung bestimmen. — Eine derartige Berechnung hat v. Helmholtz für eine Kugel ausgeführt.

Zu den erwähnten Sätzen fügt v. Helmholtz noch den folgenden, dessen Beweis wir indess hier nicht geben können:

IV. Ertheilt man in einem Leitersystem, in welchem keine elektromotorischen Kräfte thätig sind, zweien beliebigen Flächenelementen a und b nach einander die gleiche elektromotorische Kraft, so fliesst im ersten Falle durch b die gleiche Elektrizitätsmenge, wie im zweiten durch a .

Ist also z. B. ein Körper mit einem Galvanometerdraht verbunden, und können wir die Stromvertheilung in jenem berechnen, wenn in dem Draht eine elektromotorische Kraft thätig wäre, so können wir nach diesem Satze umgekehrt die Stromintensität im Galvanometerdraht berechnen, wenn in dem Körper beliebige elektromotorische Kräfte thätig sind.

Derselbe Satz gilt nach Rosén¹⁾ auch für anisotrope und unhomogene Leiter.

364 Einige dieser Resultate hat v. Helmholtz experimentell geprüft. Auf einen $3\frac{1}{4}$ Zoll (8 cm) langen, 2 Zoll (5,4 cm) dicken Cylinder von Bunsenscher Kohle, der horizontal auf einem Brett befestigt war, wurden in gerader Linie und in gleichen Abständen vier Pappringe $abcd$ geklebt und ihr innerer Raum mit Quecksilber gefüllt. Zuerst wurde der Satz II, 4) geprüft, indem das Quecksilber in a und d mit den Polen eines Daniell'schen Elementes von grosser Oberfläche verbunden und zwischen b und c Leitungen eingefügt wurden, bestehend aus einem Draht m , an dem der sehr lange und dünne Draht eines Spiegelgalvanometers als Nebenleitung angebracht war; oder aus Draht m und einem von drei Drähten p, q, r oder aus m und zweien derselben hinter oder neben einander. Die Stromintensität änderte sich im Galvanometer in demselben Verhältnisse, wie wenn die Kohle ein linearer Leiter von bestimmtem Widerstande gewesen wäre.

Nach dem Principe der elektromotorischen Oberfläche sollen bei Verbindung der Näpfe a und d mit der Säule und Verbindung je zweier Näpfe mit dem Galvanometer die in dieser Ableitung auftretenden Kräfte die gleichen sein, wie sie durch eine constante Vertheilung elektromotorischer Kräfte auf der Oberfläche der Kohle bedingt sind. Werden die einzelnen Näpfe durch Drähte verbunden, wie oben, so müssen die in letzteren wirksamen elektromotorischen Kräfte sein:

$$\varepsilon_{cd} = \varepsilon_c - \varepsilon_d, \quad \varepsilon_{bd} = \varepsilon_b - \varepsilon_d, \quad \varepsilon_{bc} = \varepsilon_b - \varepsilon_c,$$

also auch

$$\varepsilon_{bc} + \varepsilon_{cd} = \varepsilon_{bd}.$$

¹⁾ Rosén, Öfvers. af k. Vetensk. Akadem. Förhandl. 1887, p. 197. Beibl. 11, 644.

wo $\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_d$ die elektromotorischen Kräfte an den Näpfen cbd bezeichnen, wenn man die Kraft bei a gleich Null setzt. Diese letztere Gleichung wird vollständig durch die Versuche bestätigt.

Endlich wurde der Satz IV. geprüft, indem zwei Quecksilbernäpfe des Kohlencylinders mit dem langen und dünnen Draht des Galvanometers, zwei andere mit einer Daniell'schen Säule von vier hinter einander geschlossenen Elementen verbunden, und zugleich in den Schliessungskreis eine Drahtspirale von grossem Widerstande eingeschaltet wurde, so dass gegen die Widerstände der Zweigleitungen der der Kohle verschwindet. Wurden nun die Verbindungspunkte der Batterie und des Galvanometers mit der Kohle verwechselt, so blieb die Stromintensität im Galvanometer ungeändert. Dies würde eigentlich nur stattfinden, wenn bei Vertauschung von Säule und Galvanometer die Widerstände der sie enthaltenden Zweige ungeändert blieben. Bei dem geringen Widerstande des körperlichen Leiters im Verhältniss zu dem der Zweige ist indess das Gesetz noch sehr annähernd gültig, wie auch die Versuche zeigen. Es ändert sich dann bei verschiedenen Verbindungsweisen der Strom bei der Vertauschung der Ströme in demselben Verhältniss.

Wir wollen die Gleichungen der §§. 361 u. folg. zur Lösung einer 365 einfachen Aufgabe verwenden.

Es mögen durch zwei sehr kleine kugelförmige Elektroden A und B vom Radius ϱ die entgegengesetzten Elektricitäten in einen allseitig unbegrenzten körperlichen Leiter treten, dessen specifisches Leitvermögen k ist. Dann können wir die freien Elektricitäten der Elektroden in ihrem Mittelpunkte concentrirt denken und die Wirkung der auf der Oberfläche des Leiters angehäuften freien Elektricitäten vernachlässigen. Sind die Abstände irgend eines Punktes des unendlichen Leiters von der positiv und negativ geladenen Elektrode r_1 und r_2 , so ist das Potential der freien Elektricitäten auf die elektrische Masseneinheit dieses Punktes

$$V = C \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad 1)$$

wo C eine Constante ist.

Wir können annehmen, dass die Elektricität der Elektroden aus ihrer ganzen, sehr kleinen Kugeloberfläche gleichmässig austritt. Dann wird die gesammte, z. B. aus der positiven Elektrode austretende Elektricitätsmenge, also die Gesamtintensität des Stromes an derselben

$$I = - 4 \varrho^2 \pi \cdot k \cdot \frac{\partial V}{\partial r_1},$$

wo $r_1 = \varrho$ zu setzen ist.

Bei der Kleinheit von $r_1 = \varrho$ gegen den Abstand r_2 von der anderen Elektrode kann in V das Glied $1/r_2$ gegen $1/r_1$ vernachlässigt werden, und so folgt aus Gleichung 1):

$$\frac{\partial V}{\partial r_1} = - \frac{C}{r_1^2},$$

setzen von ϱ

V

et man den
auf der Verbi
dem Halbirun
ten Punkte a

$$k \left(\frac{1}{\sqrt{(l+x)^2 + y^2}} - \frac{1}{\sqrt{(l-x)^2 + y^2}} \right) = \text{const.}$$

einer isoelektrischen Curve, deren Rotation um AB ab
ntsprechende isoelektrische Fläche giebt.

hung der Strömungscurven, welche in allen durch die
Ebenen gleich verlaufen, folgt aus der Gleichung

$$\frac{\partial V}{\partial y} dx - \frac{\partial V}{\partial x} dy = 0.$$

$$\frac{y - (l+x) \frac{dy}{dx}}{\sqrt{(l+x)^2 + y^2}} - \frac{x + (l-x) \frac{dy}{dx}}{\sqrt{(l-x)^2 + y^2}} = 0,$$

$$\frac{l+x}{\sqrt{(l+x)^2 + y^2}} + \frac{l-x}{\sqrt{(l-x)^2 + y^2}} = \text{const.}$$

mungscurven sind identisch mit den sogenannten m
, in welche sich die zwischen zwei kleine ungleich
restreuten Eisenfeile ordnen (vgl. Bd. III, Cap. Magr

Gleichung 3) lässt sich der Widerstand des allseitig
pers berechnen. Die von der Oberfläche der Eiel
im ganzen Körper thätige elektromotorische Kraft
nterschiede der Potentiale V_1 und V_2 daselbst, welc
n wir nach einander in Gleichung 3) für r_1 und r_2 d
n ϱ und umgekehrt für r_2 und r_1 die Werthe $2l -$
en. Die Werthe $1/\varrho$ sind aber bei der Kleinheit von ϱ
gross gegen die Werthe $1/2l - \varrho$, dass letztere zu ver
sind. Dann wird:

$$V_1 - V_2 = \frac{I}{4\pi k \varrho}, \quad E = V_1 - V_2 = \frac{I}{2\pi k \varrho}.$$

er Widerstand des Körpers, so ist $R = WI$, und für $I =$
also

$$W = \frac{1}{2\pi k \rho} \dots \dots \dots 6)$$

Der Widerstand des unendlich ausgedehnten Körpers ist also unabhängig von dem Abstände der Elektroden und nur umgekehrt proportional ihrem grössten Umfange $2\pi\rho$ und dem specifischen Leitvermögen k des Körpers.

Denken wir uns einen Cylinder von demselben Stoff, wie der Körper, 366 dessen Basis gleich dem grössten Querschnitte $\pi\rho^2$ der Elektroden, dessen Länge gleich ihrem halben Radius ist, so ist der Widerstand desselben W_1 gleich dem des Körpers, nämlich:

$$W_1 = \frac{\rho}{2\pi\rho^2k} = \frac{1}{2\pi\rho k} = W^1).$$

Dieser Satz findet seine Anwendung auf die Erdleitung bei Telegraphen. Da die Erde im Vergleich mit der Entfernung zweier mit den Enden eines Telegraphendrahtes verbundenen und in die Erde gesenkten Elektroden nach unten hin als unendlich dick betrachtet werden kann, so können wir das obige Resultat zur Bestimmung ihres Widerstandes verwenden. Derselbe ist doppelt so gross, wie wenn sie auch über der durch die Elektroden gelegten Horizontalebene unendlich ausgedehnt wäre. Er ist unabhängig vom Abstände der Elektroden. Je grösser ihre Oberfläche ist, desto geringer wird der Widerstand; er hängt nur von der specifischen Leitfähigkeit des Erdreichs ab. Da die Ströme in grösserer Dichtigkeit namentlich das unmittelbar die Elektroden umgebende Gebiet durchströmen, sich dann aber immer weiter in der Erde verbreiten und so für ihre Bahn immer grössere Querschnitte finden, so

1) Vergl. Smaasen, Pogg. Ann, 69, 161, 1846; 72, 435, 1847. Auch Ridolfi, Cimento 1847, Maggio-Giugno. Aehnliche Berechnungen über die Strömung in einem unendlichen Körper und einem unendlich langen Kreiscylinder mit zwei parallelen, unendlich langen cylindrischen Elektroden vergl. Beer, Elektrostatik, Braunschweig 1865. — Ueber die Strömungen in einer dünnen Kugelschale, in der die Curven gleicher Spannung Kreise sind, deren Ebenen sich alle in der Durchschnittslinie der durch die zwei Einstromungspunkte gelegten Tangentialebenen schneiden; deren Widerstand w unabhängig vom Radius gleich dem einer unendlichen Ebene (Kugel von unendlichem Radius) ist, in der die Elektroden in demselben Abstand E , wie auf der Kugel, liegen, s. Boltzmann, Wien. Ber. 52 [2], 214, 1865. Sind a_1 und a_2 die Radien der beiden Elektroden, ist k das Leitvermögen, δ die Dicke der Kugelschale, so ist

$$w = \frac{1}{2\pi k \delta} \log \frac{E^2}{a_1 a_2},$$

in welcher Formel der Abstand der Elektroden nicht vorkommt. Ueber die Strömungen in einer Cylinderfläche vergl. Boltzmann, l. c. Ueber die Strömungen in Cylindern: H. Weber, Crelle's J. 76, 1, 1873. Siehe auch Maxwell, Treatise 1, 338 u. folg. H. Niebour, Stromverzweigung in dem Parallelepipedon, Dissertat., Leipzig 1886. Grunert, Hoppe's Archiv [2] 4, 337, 1886; Beibl. 11, 544. Die Berechnungen haben überwiegend mathematisches Interesse.

Stromverzweigt

$$V = M +$$

ichung jeder isoelektr

$$\frac{r_2}{r_1} =$$

nte für die verschiede
lt ¹⁾).

lektrischen Curven sind also Kreise, welche über der Ver-
zweier Punkte als Durchmesser beschrieben sind, die zu
armonisch liegen. Die Curven, welche diese Curven gleichen
senkrecht schneiden, d. h. die Strömungskurven, sind g
welche durch die Punkte A_1 und A_2 gelegt sind.

ie Scheibe durch einen solchen Kreis begrenzt, liegen
ungspunkte im Rande einer kreisförmigen Scheibe, :
dingung 2 des §. 361 genügt, und es gelten also di
erthe auch für diesen Fall.

, Fall einer kreisförmigen Scheibe, bei welcher die Ei
, A_1 und A_2 nicht am Rande liegen, wird das Pot
gende Gleichung dargestellt:

$$V = M + \frac{1}{2\pi k \delta} \left(\lg \frac{r_2}{r_1} + \lg \frac{r_2^1}{r_1^1} \right),$$

, dieselbe Bedeutung wie früher haben, r_1^1 und r_2^1 ab
von zwei Punkten A_1^1 und A_2^1 bezeichnen, welche le
werden, dass man den Mittelpunkt der Scheibe C u
indet und auf den verlängerten Linien CA_1 und CA_2
, CA_1^1 und CA_2^1 abschneidet, dass der Radius der S
Proportionale zwischen CA_1 und CA_1^1 , sowie CA_2

eitere Rechnung ergibt für den Gesamtwiderstan

$$a = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot K \cdot \delta} \cdot \lg \left\{ \left(\frac{A_1 A_2}{\varrho} \right)^2 \cdot \frac{A_1 A_2^1 \cdot A_2 A_1^1}{A_1 A_1^1 \cdot A_2 A_2^1} \right\},$$

Radius des Zuführungsdrahtes bedeutet.

tricitätsströmung in Platten lässt sich noch in einer au
eise ableiten ²⁾. Tritt an einer Stelle einer unendlich
nnen Platte von der Dicke δ und der Leitfähigkeit
menge E ein, so fließt durch jedes im Abstände r v

shoff, Pogg. Ann. 67, 344, 1846. — ²⁾ Maxwell, Can
10, 27, 1856. Auch W. B. Smith, Proceed. Roy. Soc.
7, 79, 1870. Schwedoff, Pogg. Ann., Erg.-Bd. 6, 85, 1872.

Eintrittsstelle gelegene Element die Elektrizitätsmenge $E/2\pi v$, welche der Aenderung des Potentials V daselbst gleich sein muss. Demnach ist

$$\frac{dV}{dv} = \frac{E}{2\pi k \delta v}; \quad V = \text{const.} \frac{E}{2\pi k \delta} \log v.$$

Sind mehrere Elektrizitätsquellen vorhanden, von denen die einen positiv; die anderen negativ sind, so ist das Potential für jede Stelle

$$V = \text{const.} \sum \frac{E}{2\pi k \delta} \log v.$$

Man kann diese Strömungskurven zeichnen. Man zieht von je zwei 371 zu einander gehörigen Polen aus in gleichen, sehr kleinen Winkelabständen Radien. Dieselben bilden zwischen ihren Schnittpunkten Vierecke, deren Diagonalen zwischen den successiven Schnittpunkten der in gleichem Sinne auf einander folgenden, von beiden Polen ausgehenden Radien die Strömungskurven darstellen. Da durch jedes der erwähnten Vierecke gleiche Elektrizitätsmengen fließen, die Grösse derselben aber dem Producte der betreffenden Abschnitte der Radien gleich ist, so ist die Stromintensität die gleiche an allen Punkten der Ebene, deren Verbindungslinien mit den Polen gleiche Producte geben, d. h. in einem System von Lemniscaten. Auch die Linien gleichen Potentials lassen sich durch Superposition aus den für alle einzelnen Pole gezogenen und sich kreuzenden, auf einander folgenden Linien gleichen Potentials in ähnlicher Weise finden, wie die Strömungskurven aus den Strömungslinien für jeden Pol. Die Widerstände ergeben sich dann aus der Betrachtung, dass die Vierecke, welche durch die auf einander folgenden Linien gleichen Potentials und die Strömungslinien abgegrenzt sind, gleichen Widerstand darbieten ¹⁾.

Ist die Platte begrenzt, so kann man, damit die Strömungskurven 372 in ihren Rand fallen, die zu den Punkten des letzteren von den Einströmungspunkten gezogenen elektrischen „Strahlen“ an den Rändern nach dem Gesetz der Gleichheit des Einfalls- und Reflexionswinkels reflectirt denken, wobei keine Intensitätsverluste anzunehmen sind. Es werden dann von den Polen und ihren Spiegelbildern Strahlen zu dem betrachteten Punkte der Platte gezogen. Von dem letzteren aus werden auf diesen Strahlen Längen abgetragen, die der Länge der Strahlen von den Polen und ihren Spiegelbildern umgekehrt proportional sind, und jene Längen nach dem Principe des Parallelogramms der Kräfte zu einer

¹⁾ Vgl. Carey Foster und Oliver J. Lodge, welche auch die Linien gleichen Potentials, sowie die Widerstände der Platten, auch gleichseitiger und gleichschenkliger Dreiecke, quadratischer Platten bei verschiedener Lage der Elektroden berechneten und auch nach der Wheatstone'schen Methode bestimmten. Die Beobachtungen stimmen gut mit der Theorie. Phil. Mag. [4] 49, 385, 453; 50, 475, 1875; [5] 1, 373, 1876.

Aus diesen Versuchen folgt direct, dass V eine Function von r_2/r_1 ist, also:

$$V = F\left(\frac{r_2}{r_1}\right).$$

Um diese Function näher zu bestimmen, leitete Kirchhoff durch die Scheibe einen constanten Strom und berührte sie an zwei in der Verbindungslinie der Einstromungspunkte liegenden Punkten mit den Enden des Drahtes eines Galvanometers, welcher zugleich ein erwärmtes Thermoelement enthielt. Zeigte das Galvanometer keinen Strom, so war die Differenz der Potentiale in den berührten Punkten gleich der constanten elektromotorischen Kraft des Thermoelementes. Sind die Abstände der Punkte von den Berührungspunkten bezw. r_1 , r_2 und R_1 , R_2 , so ist die Differenz der Potentiale

$$F\left(\frac{r_2}{r_1}\right) - F\left(\frac{R_2}{R_1}\right) = \text{const.}$$

Zugleich ergaben die Versuche, dass

$$\frac{r_2}{r_1} \cdot \frac{R_1}{R_2} = \text{const.}$$

Die Bedingungen führen wiederum auf die Function.

$$V = M + N \cdot \log \frac{r_2}{r_1}.$$

Der für den Widerstand der Scheibe aufgestellte Ausdruck konnte wegen der Kleinheit der Aenderungen bei verschiedener Entfernung der Drähte nicht controlirt werden.

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung wurde 375 von Kirchhoff auch noch auf eine zweite Art bewiesen. Er berechnete die Ablenkungen, welche eine Magnetnadel durch die Scheibe erleiden muss, wenn sie über verschiedenen Punkten derselben aufgehängt wird, und bestimmte dieselben mittelst einer [$3/4$ Zoll (2,02 cm) langen] mit einem Spiegel versehenen Nadel. Die Scheibe war aus Stanniol und hatte 10 Zoll (26 cm) Durchmesser; die Zuleitungspunkte waren die Enden des mit dem magnetischen Meridian zusammenfallenden Durchmessers, und die Beobachtungen wurden für die Punkte des auf dem magnetischen Meridian senkrecht stehenden Durchmessers angestellt. Die folgende Tabelle, in der ϱ die Entfernung des Mittelpunktes der Nadel vom Mittelpunkte der Scheibe in Zollen bedeutet, zeigt die gute Uebereinstimmung.

Ablenkungen			Ablenkungen		
ϱ	Berechnet:	Beobachtet:	ϱ	Berechnet:	Beobachtet:
0	96,3	95,5	3	81,3	82,2
1	94,4	93,4	4	72,4	73,1
2	88,8	89,5	5	63,5	62,8

Stromverzweigung.

Quincke¹⁾ hat die Verbreitung eines Stromes in einer quadratischen Platte $ABCD$ untersucht, während sich die eine Elektrode A an der Ecke derselben, die andere auf einem Punkte E der von dieser ausgehenden Diagonale befand. — Die Bestimmung der isopotentialen Curven geschah nach der auch von Kirchhoff angewandten Methode. — Wenn in einer unbegrenzten Ebene zwei sich rechtwinklig schneidende Linien symmetrisch zu der Verbindungslinie der Elektroden liegen, so schneiden jene Linien die Linien gleichen elektrischen Potentials senkrecht. Man kann daher von der einen Elektrode aus die Linien durch zwei solche senkrechte Linien begrenzen. So kann man für eine unendliche Ebene gegebenen Formeln auch die Formeln für die betrachtete quadratische Platte berechnen, indem man ihre Ausdehnung nach den Richtungen AB und AC als unendlich großen Abstand der Elektroden ansieht. — Die Resultate der Versuche stimmen völlig der Theorie.

Quincke hat ferner eine kreisförmige Scheibe von 11 Zoll (29,6 cm) Durchmesser aus zwei Halbkreisen von Blei und Kupfer zusammengesetzt. Die Elektroden E und E_1 an den Endpunkten einer der Berührungsebenen der Platten parallelen Sehne an die Bleiplatte angelöthet. Auch Quincke sprach die Vertheilung der Linien gleichen Potentials der theoretischen Berechnung.

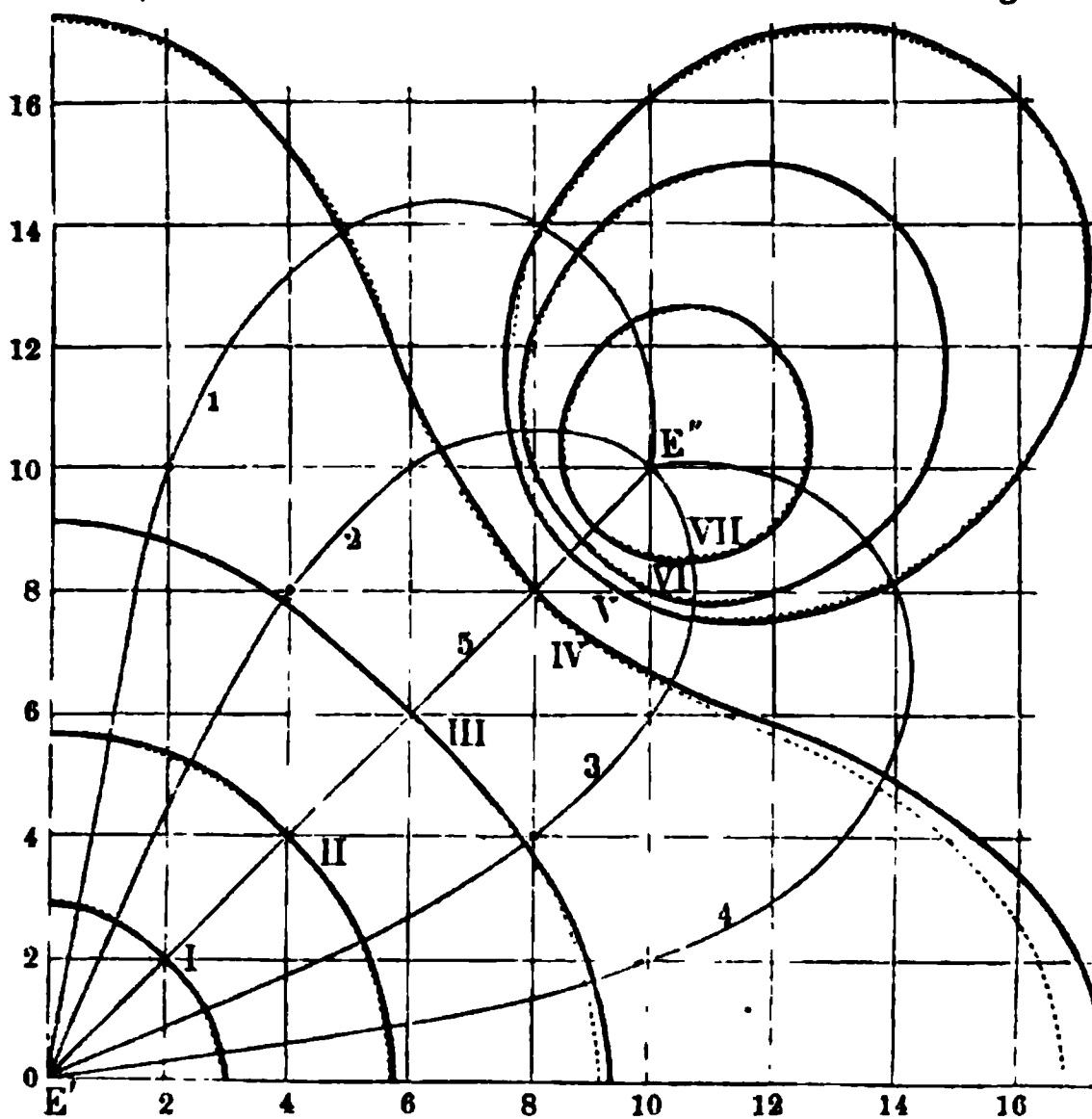
Um die Strömungscurven zu fixiren, klebt man ein sehr dünnes Silberblatt mittelst Gummi auf eine Hartgummiplatte und mittelst zweier Stanniolpolsterchen an zwei diametral gegenüberliegenden Punkten Drahtklemmen fest auf. Dann wird das Blättchen in eine Lösung von Wachs in Aether übergossen. Leitet man nach Verdunstung des Aethers einen recht kräftigen Strom durch das Silberblatt, so zeigen sich in 1 bis $1\frac{1}{2}$ Secunden die Abschmelzungen als Lemniscaten²⁾.

Auch für Elektrolyte lässt sich die Stromverzweigung in der Ebene darstellen, indem man nach Domalip³⁾ auf eine Glasscheibe Zinklösung gießt und eine an verschiedenen Stellen zweier senkrechter Durchmesser durchbohrte kreisförmige Glasplatte von 10 cm Durchmesser auflegt, welche am Rande durch einige etwadenckel dicke Glasstückchen getragen wird. Wurde ein Strom mittelst zweier Zinkdrähte durch einzelne vom Mittelpunkte gleich weit entfernte Oeffnungen in die Flüssigkeit geleitet und der Widerstand der Elektroden bestimmt, so verhielt sich derselbe, als die Elektroden von 6 cm, bezw. 6 und 8,6 cm, vom Mittelpunkte auf demselben Durch-

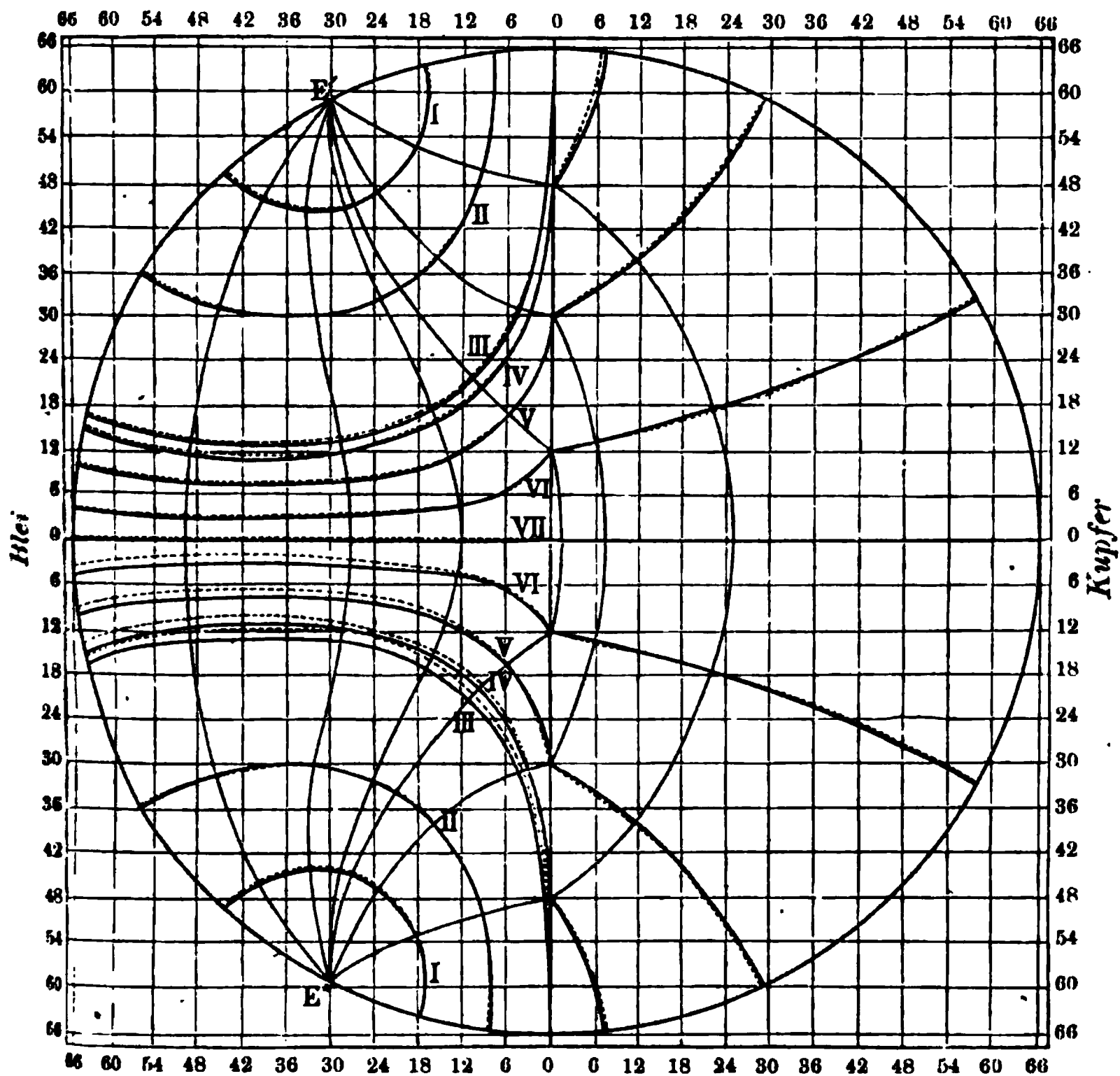
¹⁾ Quincke. Pogg. Ann. 97, 382, 1856. Vergl. auch Adams. Proc. Roy. Soc. 24, 1, 1875; Phil. Mag. [4] 50, 548, 1875. — ²⁾ Mach, Carl's Ber. 70. — ³⁾ Domalip, Wien. Ber. [2] 68, 303, 1873.

Strömungskurven und Linien gleichen Potentials nach Quincke.

Die Elektroden befinden sich in den Punkten E' und E'' ; die mit römischen Zahlen bezeichneten stark ausgezogenen Curven sind die berechneten, die punktierten die beobachteten Linien gleichen Potentials, die mit arabischen Ziffern bezeichneten die Strömungskurven.



1. In einer durch einen rechten Winkel begrenzten Platte.



2. In einer aus zwei halbkreisförmigen Hälften von Blei und Kupfer zusammengesetzten Platte.

messer eintauchten, wie $1 : 1,56$ oder wie $1 : 1,43$, während die Rechnung in beiden Fällen die Verhältnisse $1 : 1,53$ und $1 : 1,44$ ergab.

Tauchten die Elektroden an zwei je um 6 cm und um 8,6 cm vom Mittelpunkt entfernten Punkten ein, die in zwei auf einander senkrechten Durchmessern lagen, so verhielten sich die Widerstände wie $1 : 1,48$ statt des berechneten Verhältnisses $1 : 1,50$.

Die Konzentrationsänderung der Lösung an den Elektroden kann hier leicht Fehlerquellen verursachen ¹⁾.

¹⁾ Nach Feststellung der physikalischen Principien der Stromverzweigung in Körpern und Flächen hat die weitere Berechnung derselben fast ausschliesslich mathematisches Interesse, falls nicht etwa praktische Zwecke vorliegen oder Abweichungen von den berechneten Werthen durch andere Einflüsse, z. B. des Magnetismus, zu untersuchen sind.

Die Stromverzweigung auf leitenden Flächen berechnet sich oft leichter durch conforme Abbildung des Strömungsnetzes auf ebenen Flächen, welche Abbildung wieder ein Strömungsnetz darstellt. Hat man das Problem des stationären Strömungszustandes für eine Fläche f gelöst, so kann man es so auch für jede andere Fläche ϕ lösen, die mit f in den kleinsten Theilen ähnlich ist, vorausgesetzt, dass die Einströmungs- sowie die Ausströmungspunkte wieder correspondirende Punkte sind. Auch die Vertheilung der Potentiale ist dann an correspondirenden Punkten die entsprechende (schon im Jahre 1863 von C. Neumann aufgestellt, s. Math. Ann. 10, 569, 1876). Bei diesen Abbildungen ist der Widerstand des Originals gleich dem der Bildfläche (siehe Kirchhoff, Berl. Monatsber. 1875, S. 487, und Töpler, Pogg. Ann. 160, 375, 1877). Aehnlich hat schon Heine das Abbildungsproblem auf die Strömung in ebenen Flächen [Rechteck, Ellipse] angewandt: Berl. Monatsber. 1874, S. 186, auch Umow, Berl. Monatsber. 1875, S. 19, 487. S. ferner

Ferraris, Allgemeine Theorie der Stromverzweigung (die im Leiter gethane Arbeit ist stets ein Maximum); Accad. dei Lincei 1878—79, p. 276; Beibl. 4, 62.

Jochmann, Stromverzweigung in einem Rechteck; Schlömilch's Zeitschr. 10, 48, 1865.

Belli, Stromverzweigung in einem von zwei concentrischen Kreisen oder Ellipsen begrenzten Ringe; Cimento [2] 3, 91, 1870 (Poloni, Cimento [2] 11, 271; 12, 9, 1874).

Ditscheiner, Berechnung des Widerstandes eines Ringes; Wied. Ann. 5, 282, 1878.

Stefan und v. Obermeyer, Widerstand eines Rechtecks; Wien. Ber. [2] 60, 245, 1869.

W. R. Smith, Stromverzweigung in einem Rechteck oder Trapez und auf sphärischen Flächen (Proceed. Roy. Soc. Edinb. 7, 79, 1870); Margules, in einer Platte, bei Verwendung elliptischer oder geradliniger Elektroden (Wien. Ber. [2] 75, 1, 1877; Beibl. 2, 48); in Cylinderflächen (Wien. Ber. [2] 52, 220); Allen, in einem Hohlkegel (Nature 20, 468, 1879); Chwolson, in spitz- oder rechtwinkligen, halben oder viertel Ringen, die durch concentrische Kreise begrenzt sind; in Platten, welche von zwei excentrischen Halbkreisen begrenzt sind; in Platten, die kreisförmig durchbrochen sind, u. s. f. (Schlömilch's Journ. 23, 47, 1878); Auerbach, der auch nach Quincke's Methode bei einerseits unendlichen Streifen, in welchen die Elektroden an den Rändern liegen, Versuche angestellt hat (Wied. Ann. 3, 498, 1878).

Wolf, Durchgang durch eine Kugelcalotte u. s. f. Dissertat. Leipzig 1876; s. auch namentlich Maxwell, Treatise 1, 338 u. figde.

Hildebrandt, Strömung in einer unendlichen Ebene und Kugeloberfläche. Dissertat. Göttingen 1881; Beibl. 6, 290.

Volterra, Ueber ein Reciprocitätsgesetz in der Vertheilung der Temperaturen und constanten galvanischen Ströme in irgend einem Körper; Nuovo Cimento [3] 11, 188, 1882; Beibl. 6, 885. Wenn ein durch zwei Punkte A und B in

- 379 Eine Bestätigung der Gesetze der Stromverzweigung in körperlichen Leitern bieten die sogenannten Nobili'schen Ringe dar¹⁾.

Giesst man auf eine horizontale blanke Platin-, Silber- oder Messingplatte, die mit dem negativen Pol einer Säule verbunden ist, eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und taucht einen verticalen Draht von Platin, welcher mit dem positiven Pole in Verbindung steht, hinein, so jedoch, dass der Draht die Platte nicht berührt, so zersetzt der Strom das in der Lösung enthaltene Kupfersulfat in Cu und SO_4 , von denen ersteres sich auf der Platte concentrisch zum Draht in drei bis vier hellrothen Ringen absetzt, die durch dunklere Stellen von einander getrennt sind. SO_4 bildet an dem Platindraht mit dem Wasser der Lösung

einen Körper eingeleiteter Strom zwischen zwei Punkten *C* und *D* die Potentialdifferenz *E* erzeugt, so entsteht dieselbe Potentialdifferenz zwischen *A* und *B* beim Durchleiten des gleichen Stromes zwischen *C* und *D*. Dieser Satz ist von Poloni experimentell geprüft worden; Rend. Lomb. 15, 535, 1882; Beibl. 6, 945. Der Satz entspricht einem schon früher von Helmholtz bewiesenen; siehe §. 363.

Dieterici, Widerstand einer Platte von der Form eines H, in deren untere Schenkel der Strom eintritt; die Resultate sind experimentell bestätigt; Wied. Ann. 16, 234, 1882.

Thévenin, Theorem in Bezug auf lineare verzweigte Leiter; J. de Phys. [2] 2, 418, 1883; Beibl. 8, 38.

Hicks, Widerstand einer leitenden Kugel mit gegebenen Elektroden; The Messenger of Mathematics 1883, p. 183; Beibl. 8, 226.

Oberbeck, Widerstände körperlicher Leiter (Kugel, Kreisscheibe, abgeplattetes und verlängertes Rotationsellipsoid); Elektrotechn. Zeitschr. 4, 216, 1883; Beibl. 7, 710. (Berichtigung von Angaben von Ulbricht, Elektrotechn. Zeitschr. 4, 18, 1883.)

Volterra, Potentialtheorie; Ann. della Scuola Normale Sup. di Pisa 3, 205, 1883; Beibl. 8, 521.

Appell und Chervet, Vertheilung des Potentials in einer flüssigen Masse von der Gestalt eines unendlichen Rechtecks (mit Prüfung durch das Capillarelektrometer); Ann. de Chim. et de Phys. [6] 1, 259, 1884; Compt. rend. 98, 358, 1884; Beibl. 8, 656.

E. Geoffroy, Stromvertheilung in einer lemniscatenförmigen Metallplatte; Progr. d. städt. Realschule zu Königsberg i. Pr. 1884; Beibl. 9, 343.

J. Haubner, Strömungskurven in krummen Flächen; Ber. d. Wien. Akad. [2] 87, 412, 1883; Beibl. 7, 906; Wien. Ber. [2] 93, 46, 1887; Beibl. 11, 544.

H. Poincaré, Problem der elektrischen Vertheilung; Compt. rend. 104, 44, 1887; Beibl. 11, 268.

F. Bennecke, Strömung in einer unendlichen Ebene bei Zuleitung durch parallele, geradlinige Strecken; Nova Acta. Leopold. 51, 253, 1887; Beibl. 12, 55.

Sauer, Reciproke Beziehung zwischen den Widerständen gekreuzter Elektrizitätsbewegungen in Flächen; Elektrotechn. Zeitschr. 10, 351, 1889; Beibl. 14, 47.

Mathieu, Bildung von Doppelschichten auf den Stromleitern; Compt. rend. 105, 659, 1887; Beibl. 12, 64.

Beltrami, Ströme in einer Kugel; Atti R. Ist. Lomb. [2] 17, 538; Beibl. 8, 770, 1884. — Vertheilung des Stromes in Leitern von drei Dimensionen, mit experimentellen Prüfungen; Compt. rend. 110, 37, 1890; Beibl. 14, 289.

Weber, Ströme auf der Oberfläche eines Ellipsoids, die im Inneren eine constante Wirkung ausüben; Verh. d. Ges. deutsch. Naturf., Bremen 1890, S. 9; Beibl. 15, 424.

¹⁾ Nobili, Bibl. univ. 33, 302, 1826; 34, 194; 35, 40; 36, 3; 37, 177; Pogg. Ann. 9, 183; 10, 392, 1827.

H_2SO_4 und O. Wird die Platte dagegen mit dem positiven, der Draht mit dem negativen Pole verbunden, so werden auf der Platte vier bis fünf helle und dunkle Ringe durch die Einwirkung der Säure und des Sauerstoffs gebildet, welche in verschiedener Menge an den von der Platinspitze ungleich weit abstehenden Punkten der Platte abgeschieden worden sind. Auf dem Platindraht scheidet sich das Kupfer ab. — Andere Lösungen, z. B. von essigsaurem und schwefelsaurem Manganoxydul, Manganchlorür ($\frac{1}{8}$)¹⁾, geben auf der mit dem positiven Pole verbundenen Platinplatte durch die Einwirkung des daselbst abgeschiedenen Sauerstoffs auf die Lösung schön regenbogenfarbige Ringe von Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd, welche die Reihenfolge der Newton'schen Farbenringe zeigen. — Ähnliche Erscheinungen erhält man auf einer positiven Silberplatte unter Anwendung von Petersilien-saft, Rübensaft u. s. f., aus denen gleichfalls auf der Platte Säure und Sauerstoff abgeschieden werden, die chemisch auf dieselbe einwirken.

Auch erhält man die Ringe, wenn man auf eine Silberplatte oder ein Platinblech Lösungen von essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd giesst und sie mit der Spitze eines Zinkdrahtes in der Mitte der Lösung berührt. Um die Spitze legen sich dann in Folge der zwischen der Platte und dem Draht durch die Lösung fließenden galvanischen Ströme hellere und dunklere Ringe von Kupfer²⁾.

Die Platten kann man von beliebigem Metall wählen. Sollen indess die Ringe z. B. aus einer Bleilösung durch Abscheidung von Superoxyd auf der Platte gebildet werden, so darf sie nicht leicht oxydirbar sein, weil sonst der an ihr abgeschiedene Sauerstoff nicht zur secundären Oxydation der Bleilösung verwendet wird. Im Allgemeinen würden also Platten aus den negativeren Metallen, Platin u. s. f., sich am besten zu ihrer Hervorbringung eignen.

Nach E. Becquerel³⁾ bedient man sich sehr gut zur Darstellung der Farbenringe einer etwa 15 cm im Durchmesser grossen Platte von Nensilber, die sorgfältig geputzt und polirt und von allem Fett gereinigt ist. Man stellt in einem Gefässe der Mitte dieser Platte in einer Entfernung von 1 bis 2 mm einen bis auf seine Spitze in eine Glasröhre eingeschmolzenen Platindraht gegenüber und füllt das Gefäss mit einer gesättigten Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, letztere etwa vom specif. Gew. 1,2 und der Temperatur 12 bis 15° C. Ein Strom einer Säule von acht Bunsen'schen Elementen, deren negativer Pol mit dem Draht, deren positiver mit der Platte verbunden wird, bringt die Ringe sehr schön hervor.

¹⁾ Die Bezeichnung ($\frac{1}{8}$) bedeutet eine Lösung von 1 Gewichtstheil Salz in 8 Gewichtstheilen Wasser. — ²⁾ Fechner, Schweigg. Journ. 55, 442, 1829. — ³⁾ E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 13, 342, 1845; Arch. de l'Électr. 4, 82.

Der Strom scheidet hier aus der Lösung von K_2PbO_2 am Platindraht Kalium ab, welches mit dem Wasser der Lösung Kalihydrat bildet auf der Platte Bleisuperoxydhydrat.

Die Ringe zeigen dieselbe Reihenfolge wie die Newton'schen Farbringe bei durchgelassenem Lichte, von innen nach aussen:

für den ersten Ring: gelb, violettroth, mattblau,
 „ „ zweiten „ weiss, gelb, rothviolett,
 „ „ dritten „ grün, gelb, roth, blau, blaugrün.

380 Wir wollen die Berechnung der Lage und Farbe dieser Ringe nur für den allereinfachsten Fall durchführen, wo die Platte als unendlich gross anzusehen ist und die ihr im Abstände l gegenüberstehende Metallspitze so tief in die die Platte bedeckende Flüssigkeit eingetaucht ist, dass die letztere als unendlich dick betrachtet werden kann.

In diesem Falle lässt sich die Behandlung auf die Berechnung der Stromverzweigung in einem unbegrenzten Raume zurückführen, in welchem sich zwei kleine kugelförmige Elektroden im Abstände $2l$ befinden. Dann ist die auf der Verbindungslinie der Elektroden senkrechte und dieselbe in einem Punkte G halbirende „äquatoriale“ Ebene eine isoelektrische Fläche, in der das Potential gleich Null ist. Denken wir uns in dieser Äquatorialebene die Flüssigkeit durch eine sehr dünne Metallplatte unterbrochen, in der durch irgend ein Mittel das Potentialniveau der Elektrizität überall auf Null erhalten wird, so verzweigt sich in jeder Hälfte der Flüssigkeit zwischen ihr und der gegenüberstehenden Elektrode der Strom in gleicher Weise, wie ohne die Platte.

Ist x der senkrechte Abstand eines Punktes P der Flüssigkeit von der Äquatorialebene, y sein Abstand von der Verbindungslinie der Elektroden, so ist das Potential V der freien Elektrizitäten in diesem Punkte nach §. 365 (4):

$$V = C \left(\frac{1}{\sqrt{(l+x)^2 + y^2}} - \frac{1}{\sqrt{(l-x)^2 + y^2}} \right),$$

wo $C = I/4\pi k$ eine Constante ist, in der I die Gesamtintensität des Stromes in dem Draht und somit auch in der Flüssigkeit, k ihr spezifisches Leitungsvermögen ist.

Die Stromintensität I_p in der Richtung der x im Punkte P ist

$$I_p = - \frac{\partial V}{\partial x} = C \left(\frac{l+x}{[(l+x)^2 + y^2]^{3/2}} + \frac{l-x}{[(l-x)^2 + y^2]^{3/2}} \right)$$

und für $x = 0$, d. h. an der äquatorialen Wand wird diese Intensität

$$I_0 = 2C \frac{l}{(l^2 + y^2)^{3/2}}.$$

Die gleiche Intensität besitzt der Strom an allen, im gleichen Abstände y im Kreise um den Punkt G herum liegenden Stellen. — Dasselbe

Der Intensität proportional ist die Menge oder die Dicke der aus der Flüssigkeit an der betreffenden Stelle der Platte durch die chemische Wirkung des Stromes abgeschiedenen Substanzen (z. B. von Bleisuperoxyd), und dieser Dicke entspricht die Farbe, welche die abgeschiedene, immerhin sehr dünne Schicht im reflectirten Lichte zeigt.

Ist l sehr klein, so ist

$$I_0 = 2 C \frac{l}{y^3} I)$$

Kann man die Flüssigkeitsschicht nicht als unendlich dick gegen den Abstand der spitzen Elektrode von der Platte ansehen, ist also letzterer Abstand nicht sehr klein, so werden die Resultate complicirter. Eine genauere Berechnung von Riemann²⁾ beweist, dass, wenn die Einströmungsspitze in der Oberfläche der Flüssigkeit liegt, die Dicke Δ der Ringe mit Zunahme des Verhältnisses y/l in der Art abnimmt, dass

$$\Delta c^{\frac{v}{l}} = \text{const.} \dots \dots \dots \text{II)}$$

ist, wo c eine Constante ist.

E. Becquerel (Ann. de Chim. et de Phys. [3] 13, 342, 1845) hatte früher unter der unrichtigen Voraussetzung, dass die vom Einstromungspunkte O zu jedem Punkte B der Platte fliessenden Ströme an jeder Stelle eine der Entfernung OB umgekehrt proportionale Intensität besässen, und somit die Dicke der auf jedem Punkte der Platte abgelagerten Schicht derselben Grösse entspräche, das Gesetz aufgestellt, dass die Dicke der Ringe ihrem Radius umgekehrt proportional wäre. Es ist indess nur einem in den speciellen Versuchsbedingungen liegenden Zufall zuzuschreiben, dass die Versuche von E. Becquerel dieses Gesetz zu bestätigen schienen. — ²) Riemann, Pogg. Ann. 95, 130, 1855. 8. auch Ditscheiner, Wien. Ber. [2] 78, 1, 1878; Beibl. 3, 202: Berechnung, wenn das Potential nicht auf der ganzen Platte Null ist und ihre Dicke berücksichtigt wird.

Bei genaueren Berechnungen müssten auch noch die Phasenänderungen in Betracht gezogen werden¹⁾, wie von Wild (s. in der Anm.).

¹⁾ Die Bildung der Nobili'schen Figuren ist vollständig auf ihre theoretische Grundlage, die Stromverzweigung, zurückgeführt und ihre weitere Verfolgung bietet daher nicht mehr ein besonderes principiell Interesse. Die Figuren sind Linien gleicher Stromesdichtigkeit. Tritt zu der einfachen Stromverzweigung noch eine Polarisierung oder ein Uebergangswiderstand, welche sich mit der Dicke der Absätze ändert, so compliciren sich die Erscheinungen. Guébhard hatte diese von ihm in besonderer Schönheit dargestellten Figuren nach der äusseren Erscheinung als identisch mit den Curven gleichen Potentials erklärt, wofür sie freilich nach ihrer Genese ohne eine genauere mathematische Analyse nicht angenommen werden können. Nach einer längeren Discussion hat dann Guébhard diese Identität auf den Fall beschränkt, dass die elektromotorische Kraft der den Strom liefernden Säule durch die Polarisierung in Folge des niedergeschlagenen Stoffes (des Bleisuperoxyds) völlig compensirt wird, welchen Satz Volterra (Atti della R. Accad. di Torino 18, 1883; Beibl. 8, 127) durch Rechnung für die Fälle bestätigt, dass freie oder bis auf ihre Enden bedeckte Kathoden angewandt werden, welche auf der metallischen Anode senkrecht stehen oder dass als letztere eine Kugeloberfläche verwendet wird, der die Kathoden nahe stehen u. s. f. — Indess wäre hier noch zu untersuchen, ob nicht während der Bildung des Absatzes durch den sich allmählich an verschiedenen Stellen verschieden stark bildenden Uebergangswiderstand und die Polarisierung Aenderungen der Strömungen eintreten können, welche die Erscheinungen abändern. Da der Gegenstand principiell erledigt ist, dürfte es genügen, die betreffende Literatur anzuführen.

Wild (Schweizerische Denkschriften 1859) hat mehrere Fälle von Stromverzweigung nach den Kirchhoff'schen Formeln berechnet, die sich an diese Resultate anschliessen:

1) Wenn zwei gleich breite rechteckige Platten mit ihrer einen längeren Grundlinie an einander liegen und die linearen Elektroden in der Mitte der freien Grundlinien angebracht sind oder auf derselben Grundlinie derselben Scheibe liegen und die Elektroden klein sind. Die Resultate stimmen im ersten Falle mit den von Riemann gefundenen (§. 380) überein, wenn die Platten nicht nur gleich breit, sondern auch gleich hoch sind.

Besteht die eine Platte aus Metall, die andere aus einer elektrolysirbaren Flüssigkeit, z. B. Bleioxydlösung, so erhält man im ersten Falle, wenn die Metallplatte mit der positiven Elektrode verbunden ist, Nobili'sche Farben durch Absatz von Bleisuperoxyd auf der Metallplatte. Im zweiten erhält man, wenn die Metallplatte nicht zu gut leitet, zu beiden Seiten der Mittellinie zwischen den Elektroden Absätze von Superoxyd und von Metall, welches letztere am Ende so dünn ist, dass es auch noch die Newton'schen Farben zeigt.

2) Wenn zwei gleich grosse Kreisscheiben von verschiedenem Stoffe auf einander liegen und die Elektroden in den Mittelpunkten der freien Grundflächen liegen oder concentrische Cylinder bilden, die sich in Kreisen an dieselben anlegen.

3) Wenn zwei concentrische Kugelschalen von verschiedenem Stoffe sich berühren und der Strom durch einen Punkt der äusseren Oberfläche eintritt und durch einen Punkt der inneren Oberfläche austritt.

Die Resultate der Berechnung des ersten Falles vergleicht Wild mit den von Beetz vorgenommenen Messungen der Nobili'schen Ringe, wobei er auf die elliptische Polarisierung bei der Metallreflexion Rücksicht nimmt. Hiernach weichen die Beobachtungsergebnisse von der Rechnung etwas weiter ab, als ohne Berücksichtigung derselben, indess doch nicht so stark, dass dadurch die Theorie widerlegt werden könnte. — In Betreff der Einzelheiten der Rechnung müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

H. Weber, Nobili'sche Ringe, bestimmt mittelst Bessel'scher Functionen. Borchardt-Crelle's J. 7, 75, 1873; s. auch Göttinger Nachr. 1889, 93; Beibl. 13, 521.

Zur Prüfung dieser Resultate hat Beetz¹⁾ Nobili'sche Ringe dargestellt, indem er meist Bleioxyd in Kalilauge als Elektrolyt, als positive Elektrode meist eine vergoldete Daguerreotypplatte, wohl auch eine Neusilberplatte anwandte, auf welcher die Ringe glänzend, aber wegen der schnellen Oxydation der Platte sehr vergänglich erschienen. Als negative Elektrode diente ein Platindraht. Die Ringe wurden durch den Strom einer Grove'schen Säule von 3 bis 16 Elementen erzeugt, dann wurden bei der Beleuchtung mit einer monochromatischen Lampe oder verschiedenen Theilen des Sonnenspectrums die Radien der dunklen und hellen Ringe gemessen und zugleich aus ihrer Farbe nach den von Schwers angegebenen Wellenlängen ihre Dicken abgeleitet.

Wir geben beispielsweise nur einige Resultate. Bei der Berechnung wurden aus dem Radius des innersten (mit einer Weingeist-Kochsalzflamme beleuchteten) Ringes die Radien der übrigen Ringe nach den Formeln I) und II) (§. 380) abgeleitet, je nachdem die Spitze sehr nahe der Platte (1) oder 4 mm von ihr entfernt war (2):

1.			2.		
Gefunden	Berechnet nach		Gefunden	Berechnet nach	
	Formel II.	Formel I.		Formel II.	Formel I.
8,65	8,65	8,65	19,25	19,25	19,25
9,1	9,13	9,03	20,15	20,20	20,59
9,65	9,70	9,59	21,40	21,40	22,41
10,3	10,38	10,26	23,05	23,00	24,80
11,2	11,24	11,15	25,75	25,45	29,71
12,5	12,38	12,36	33,20	30,69	42,99
14,4	14,20	14,79			
17,4	17,85	21,33			

Ist die Spitze sehr nahe an der Platte, so schliesst sich entsprechend der obigen Rechnung die Formel II) ebenso wie die Formel I) mit genügender Genauigkeit den Beobachtungen an. Bei weiterem Abstände der Spitze von der Platte entspricht aber die Formel II) denselben viel genauer.

Stellt man einer mit Bleioxydlösung bedeckten, mit dem positiven Pole der Säule verbundenen Silber- oder Messingplatte zwei oder mehrere,

Guébbhard, Compt. rend. 90, 984, 1124, 1880; 93, 403, 792, 1881; Beibl. 5, 885; 6, 246; l'Électricien 1882, p. 1; Compt. rend. 94, 437, 851, 1882; Beibl. 6, 387; J. de Phys. [2] 1, 205, 1882; Beibl. 6, 507; Compt. rend. 96, 1424, 1883; Beibl. 7, 709; Wied. Ann. 20, 684, 1883; dafür auch Hildebrandt, Schulprogramm des Gymnasiums zu Gandersheim 1881/82, und Holzmüller, Einführung in die Theorie der isogonalen Verwandtschaften. Leipzig 1882.

Ditscheiner, Wien. Ber. [2] 86, 676, 1882; Beibl. 7, 612.

H. Meyer (gegen Guébbhard), Stationäre elektrische Strömung, Dissertation, Göttingen 1880; Göttinger Nachr. 1882, S. 654; Wied. Ann. 18, 136, 1883.

Voigt (gegen Guébbhard), Wied. Ann. 17, 257, 1882; 19, 183, 1883; 21, 710, 1884.

Mach (gegen Guébbhard), Wied. Ann. 17, 858, 1883.

Elsas, Wied. Ann. 30, 620, 1887.

¹⁾ Beetz, Pogg. Ann. 71, 79, 1847; 97, 22, 1856.

mit dem negativen Pole der Säule verbundene Platindrähte gegenüber, so bilden sich um jede Drahtspitze concentrische Kreise, die indess nachher zusammenlaufen und von grösseren Curven eingeschlossen sind. Diese Erscheinungen ergeben sich aus der Betrachtung der hierbei stattfindenden Ausbreitung der Ströme.

Dient von zweien der mit Bleilösung übergossenen Platte gegenüberstehenden Drähten der eine als positive, der andere als negative Elektrode, so erhält man verschieden gefärbte Kreise unter beiden Spitzen. Sind die Spitzen weiter von der Platte entfernt oder näher an einander, so kann der Strom, ohne durch die unterliegende Platte zu fliessen, direct von einem zum anderen Drahte übergehen oder sich nur in der Mitte zwischen beiden bis in die Platte verzweigen.

382 Durch die Formeln der Stromverzweigung ist die früher häufig in verschiedener Form behandelte Frage erledigt, in welcher Richtung ein Strom in einem Drahte fliesst, durch welchen man als Nebenschliessung einige Elemente einer aus mehreren Elementen bestehenden geschlossenen Säule mit einander verbindet. In dieser Nebenschliessung kann je nach den Stellen ihrer Ableitung und der Anordnung des Schliessungskreises der Strom in der einen oder anderen Richtung fliessen, wie dies von Daniell¹⁾ beobachtet wurde. Ein einfaches Beispiel dieser Art bietet §. 353, wenn daselbst die beiden Ketten als Theile einer Säule, der Draht BC als Nebenschliessung angesehen wird.

Auch erklären sich hierdurch manche ältere Versuchsergebnisse. — So sollen sich z. B. zwei Ströme, die einander kreuzen, nicht stören. Senkt man nach Marianini²⁾ einen Würfel ZZ_1KK_1 , dessen Seiten KK_1 aus Kupfer und ZZ_1 aus Zinkplatten bestehen, in Salzwasser und verbindet die auf zwei gegenüber liegenden Seiten befindlichen Platten ZK mit den Enden des Galvanometerdrahtes, so bleibt der Ausschlag der Nadel in demselben ungeändert, wenn man auch noch die einander gegenüber stehenden Platten Z_1K_1 durch einen Draht verbindet.

Ebenso soll, wenn eine Volta'sche Säule ZK durch einen Metallwürfel M unterbrochen wird und eine zweite Säule Z_1K_1 in einer gegen die Richtung der ersten senkrechten oder geneigten Richtung an den Würfel gelegt wird, bei Schliessung von ZK durch ein Galvanometer G der Ausschlag sich nicht ändern, wenn man die Säule Z_1K_1 durch einen Draht D schliesst oder sie geöffnet lässt.

Dieses Resultat gilt offenbar in allen Fällen, wenn die Säulen in der Weise angeordnet sind, dass sich in den Kreis MK_1DZ_1M nicht

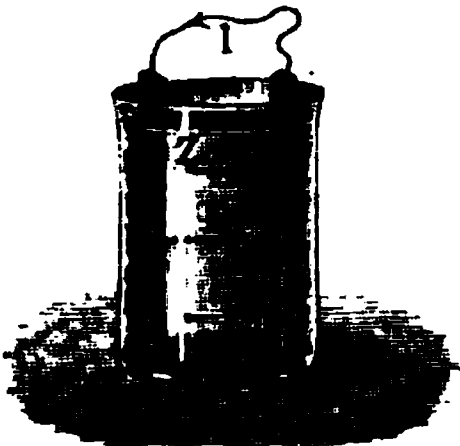
¹⁾ Daniell, Phil. Transact. 1837. 1. 148. Die erste genauere Rechnung hierüber ist von Poggendorff (Pogg. Ann. 55. 511, 1842) angestellt. Fernere Berechnungen bei einer und mehreren Nebenschliessungen von v. Waltenhofen (Wiener Berichte [2] 42, 439, 1860) und Waszmuth (ibid. [2] 57, 47, 1868). — ²⁾ Marianini. Ann. de Chim. et de Phys. 42, 131. 1829; Pogg. Ann. 18, 276, 1830.

ein Theil des Stromes von ZK verzweigt und umgekehrt ein Theil des Stromes der Säule $Z_1 K_1$ in den Schliessungskreis $MZGKM$. Dies findet z. B. statt, wenn die Säulen gleiche elektromotorische Kraft besitzen und die Widerstände ihrer Schliessungskreise gleich gross sind. Dann würden beide Säulen gewissermaassen nur eine Säule vom doppelten Querschnitt darstellen, deren Schliessungsbogen gleichfalls den doppelten Querschnitt besitzt. Die Gesamtintensität des Stromes wäre also die doppelte. Da aber nur die Hälfte des Stromes durch das Galvanometer fliesst, so zeigt es die frühere Intensität an.

Die Gesetze der Stromverzweigung schienen in einem besonderen 383 Falle eine Ausnahme zu erleiden¹⁾.

Wenn ein in der Axe einer Glasröhre gerade ausgespannter Platindraht in den Stromkreis einer Säule eingeschaltet wird und man in die Glasröhre verdünnte Schwefelsäure giesst, so ändert sich der Ausschlag des in den Stromkreis eingefügten Galvanometers kaum, und es scheint deshalb keine Seitenverbreitung des Stromes in die Flüssigkeit stattzufinden. Dies rührt indess nur daher, dass einmal die Leitfähigkeit der Flüssigkeit gegen die des Drahtes sehr klein ist, dann aber auch daher, dass, wenn ein kleiner Theil des Stromes aus dem Drahte in die Flüssigkeit übertritt, Wasserstoff und Sauerstoff sich auf ihm abscheiden, wodurch in Folge der eintretenden Polarisation der Zweigstrom in der Flüssigkeit aufgehoben wird. Umgiebt man einen oxydirbaren Draht, so einen etwa 50 bis 60 cm langen, in einem grösseren Kasten ausgespannten Neusilberdraht²⁾, mit Kupfervitriollösung, so bemerkt man freilich nur ein schwaches Ansteigen der Stromintensität, zugleich aber eine Abscheidung von Kupfer an dem dem negativen Pole, eine Schwärzung und Corrodierung des Neusilberdrahtes an dem dem positiven Pole der Säule zunächst liegenden Ende; ein Beweis, dass eine Seitenverbreitung des Stromes stattfindet³⁾.

Fig. 138.



¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 64, 54, 1845. — ²⁾ Jacobi, Pogg. Ann. 69, 181, 1846; vergl. auch Quincke, Pogg. Ann. 144, 16, 1871. — ³⁾ Auf die Formeln der Stromverzweigung gestützt, hat Poggendorff (Pogg. Ann. 56, 353, 1842; 62, 241, 1844) eine frühere Annahme de la Rive's (Recherches de l'Électr. p. 145, 1836; Pogg. Ann. 40, 517; Archives de l'Électr. 2, 481) widerlegt, dass der in einer Kette ZK , Fig. 138, erregte Strom nicht nur durch den Leitungsdraht von der Kupfer- zur Zinkplatte und durch die Lösung von der Zinkplatte zur Kupferplatte fliesse, sondern dass sich auch ein an einer bestimmten Stelle der Platten erregter Strom durch die übrigen Theile der Flüssigkeit selbst ausgleiche.

Wir wollen annehmen, der von de la Rive vorausgesetzte „Rückstrom“ der Elektrizität in der Flüssigkeit gehe nicht durch diese selbst, sondern durch einen Draht l , welcher in der Flüssigkeit die beiden Platten der Kette Z und K verbindet.

Ist dann die elektromotorische Kraft der Kette $= E$, der Widerstand des Schliessungsdrahtes $l = r$, der der Flüssigkeit der Säule $= r_1$, der des Drahtes

- 384 Aus der Stromverzweigung nach den Seiten folgt auch unmittelbar, dass, wenn man in einer Kupfervitriollösung zwischen die Kupfer-

$l_{II} = r_2$, so ist nach den Gesetzen der Stromverzweigung die Intensität des Stromes:

$$\text{im Draht } I = \frac{Er_2}{rr_1 + r_1r_2 + r_2r},$$

$$\text{im Draht } l_{II} \quad I_{II} = \frac{Er}{rr_1 + r_1r_2 + r_2r},$$

$$\text{in der Flüssigkeit } I_1 = \frac{E(r + r_2)}{rr_1 + r_1r_2 + r_2r}.$$

Da die Flüssigkeit dem Durchgange des Stromes in der einen und anderen Richtung gleichen Widerstand entgegengesetzt, so muss der Widerstand des Drahtes l_{II} , welchen wir für die den Rückstrom vermittelnde Flüssigkeit gesetzt haben, gleich dem der Flüssigkeit selbst sein, also $r_2 = r_1$, daher unter der Annahme des Rückstromes:

$$I = \frac{E}{2r + r_1} \dots \dots \dots$$

während nach der Ohm'schen Formel:

$$I = \frac{E}{r + r_1} \text{ ist.}$$

Vermehrt man den Widerstand r des Schliessungsdrahtes l um den Werth ϱ , so ändert sich unter Annahme des Rückstromes die Intensität I in:

$$I\varrho = \frac{E}{2(r + \varrho) + r_1}.$$

Wollte man durch Verkürzung der Flüssigkeitssäule die Intensität auf frühere bringen, so müsste man den Werth r_1 und 2ϱ ändern. Nach der einfachen Ohm'schen Formel wäre indess der Widerstand r_1 der Flüssigkeitssäule nur um den Widerstand ϱ zu verändern.

Poggendorff construirte nun ein Element, bestehend aus einem parallelepipedischen Kasten AB voll verdünnter Schwefelsäure. An dem einen Ende stand eine Platte Z von amalgamirtem Zink, am anderen ein Thonzylinder voll Salpetersäure, in den ein Platinblech P eingesetzt wurde. Die Platten Z und P wurden durch zwei Drähte E und F mit zwei Zinkplatten Z_1 und Z_2 verbunden, welche in einen dem Kasten AB ganz gleichen, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Kasten CD eingesetzt waren. In die Drahtverbindung war ausserdem eine die Stromintensität messende Sinusbusssole S eingeschaltet. Wurde die Platte Z_2 um ein Ende ϱ von der Platte Z_1 entfernt, so musste die Platte Z in der Erregungszelle um ebenso viel an die Thonzelle mit ihrem Platinblech P herangeschoben werden, wenn die Sinusbusssole die gleiche Intensität des Stromes wie vorher angeben sollte. Der Widerstand der Kette muss also um ebenso viel verringert werden, wie der der Leitung ausserhalb derselben zunahm. Dies widerspricht den aus der Annahme eines Rückstromes hervorgehenden Folgerungen und bestätigt vollständig die Ohm'sche Formel.

Wenn nur bei Anwendung mehrerer, z. B. zweier Elemente ein Rückstrom stattfände, so wäre, wenn E die elektromotorische Kraft jedes Elementes, r seinen Widerstand und r_1 den Widerstand der Leitung ausserhalb der Elemente bezeichnete, die Intensität entsprechend der Formel 1):

$$I_2 = \frac{2E}{2r + 2r_1} = \frac{E}{r + r_1}.$$

Es wäre dann also bei Anwendung desselben Schliessungsdrahtes die Intensität des Stromes eines und zweier Elemente gleich; ein Resultat, welches Erfahrung widerspricht.

elektroden in der Richtung ihrer Verbindungslinie einen oder mehrere conaxiale, an ihren äussersten Endkanten lackirte Blechstreifen befestigt, dieselben in der Mitte weniger am elektrolytischen Prozesse theilnehmen, sich weniger zur Seite der negativen Elektrode auflösen und zur Seite der positiven mit Kupfer bedecken, als an den Enden. Wenn die neutrale Linie, an der keine chemische Veränderung erfolgt, gegen die negative Elektrode hin liegt, so folgt auch dies aus den Concentrationsänderungen der Lösung an den Elektroden und an den Kupferstreifen selbst, wodurch die Stromverzweigung sich ändert. Noch complicirter werden die Erscheinungen, wenn die Blechstreifen gegen die Elektroden um kleinere Winkel als 90° geneigt sind und eventuell noch durch die auf ihnen abgeschiedenen Substanzen Polarisationserscheinungen auftreten, wodurch die durch die polarisirten Stellen der Streifen fliessenden Stromesantheile geändert werden¹⁾ (vergl. das Capitel „Elektrolyse“).

Sind die Körper nicht isotrop, so lässt sich die Stromvertheilung in 385 folgender Weise berechnen.

Ist das Potential auf die Elektrizitätseinheit in einem Punkte V , so sind die Componenten der elektrischen Kraft nach den drei Axen daselbst $X = -dV/dx$, $Y = -dV/dy$, $Z = -dV/dz$. Dann ergeben sich die Stromcomponenten nach den drei Axen:

$$\begin{aligned} u &= r_1 \frac{dV}{dx} + p_3 \frac{dV}{dy} + q_2 \frac{dV}{dz} \\ v &= q_3 \frac{dV}{dx} + r_2 \frac{dV}{dy} + p_1 \frac{dV}{dz} \quad . \quad . \quad . \quad 1) \\ w &= p_2 \frac{dV}{dx} + q_1 \frac{dV}{dy} + r_3 \frac{dV}{dz} \end{aligned}$$

Die Ansicht, dass gleichzeitig in Leitern, z. B. Drähten, zwei Ströme in entgegengesetzter Richtung fliessen können, ohne sich zu stören, ist wiederholt zur Besprechung gekommen (de la Provostaye u. Desains, Compt. rend. 37, 749, 1853, u. A.). Indess bemerkt man an einem Drahte, der gleichzeitig in den Stromkreis zweier gleich intensiver, entgegengesetzt gerichteter Ströme gebracht wird, weder eine magnetische Wirkung, noch eine Erwärmung, noch auch eine chemische Zersetzung in einem in ihn eingefügten Voltameter.

Auch wenn man durch einen Stab, welcher aus zwei, mit ihren Enden an einander gelötheten Stäben von Wismuth und Antimon gebildet ist und sich in einem Luftthermometer befindet, zwei gleich starke Ströme in entgegengesetzter Richtung leitet, indem man jedes seiner Enden durch gleich lange Drähte mit beiden Polen einer Säule verbindet, erhält man nicht die geringste Spur der Erwärmung oder Erkältung der Löthstelle (Petrina, Pogg. Ann. 98, 99, 1856), wodurch zur Genüge bewiesen ist, dass gleiche und entgegengesetzt gerichtete Ströme in den Leitern sich völlig aufheben.

¹⁾ Tribe, Proceed. Roy. Soc. 26, 222, 1877; Beibl. 1, 354; Proceed. Roy. Soc. 31, 320, 1881; Beibl. 5, 454; Phil. Mag. [5] 12, 299, 1881; Beibl. 5, 887; Phil. Mag. [5] 15, 391; 16, 90, 269, 1883; Beibl. 7, 708, 709, 911 (Versuche mit Platten); Phil. Mag. [5] 16, 384, 1881; Beibl. 8, 44 (mit Metallröhren). Roiti, N. Cimento [3] 10, 97, 1881; Beibl. 5, 888 (Einfluss des Metalles der Platte). Volterra (N. Cimento [3] 13, 119, 1883; Beibl. 8, 128) hat die Gestalt dieser Figuren mit Berücksichtigung der Polarisation berechnet und Pasqualini (N. Cimento [3] 14, 26, 1883; Beibl. 8, 128) die Resultate bestätigt. Vergl. auch Semmola, Atti del R. Ist. d'Incoraggiamento di Napoli 3; Beibl. 10, 236, 1886.

wo r der Coefficient der longitudinalen, p und transversalen Leitfähigkeit sind¹⁾.

Zu diesen Gleichungen kommt noch die Cc

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{w}{dz} = f(x, y, z)$$

je nachdem der Punkt Sitz einer elektromotorischen Kraft ist oder nicht, aus welcher V ableitet.

Ist die Dimension z des Körpers verschwindend klein, so dass der Strom wesentlich in der xy -Ebene fliebt, so werden die Gleichungen 1) und 2):

$$u = r_1 \frac{dV}{dx} + p_1 \frac{dV}{dy} \quad v = q_1 \frac{dV}{dx} + r_1 \frac{dV}{dy} \quad . \quad 1a)$$

$$r_1 \frac{d^2 V}{dx^2} + (p_1 + q_1) \frac{d^2 V}{dx dy} + r_1 \frac{d^2 V}{dy^2} = f(x, y) \text{ oder } 0 \quad . \quad 2a)$$

Bei geeigneter Wahl der Lage der Axen lässt sich $p_1 + q_1$ auf Null reduciren, also $p_1 = -q_1$ machen.

Diese Gleichungen lassen sich danach schreiben:

$$u = a \frac{dV}{dx} + c \frac{dV}{dy}; \quad v = -c \frac{dV}{dx} + b \frac{dV}{dy}$$

$$a \frac{d^2 V}{dx^2} + b \frac{d^2 V}{dy^2} = f(x, y) \text{ oder } 0.$$

In obigen Gleichungen tritt der Coefficient c neben a, b auf, welchen man als „rotatorischen“ Coefficienten bezeichnet hat²⁾.

Von besonderem Interesse ist der Fall, wo $a = b, c_1 = -c_2 \geq 0$ ist, welcher bei der Einwirkung des Magnetismus auf eine gleichartige, vom Strome durchflossene, unendlich grosse Platte in Betracht kommt.

Strömt die Elektrizität nur von einer Elektrode aus, so sind die äquipotentiellen Curven concentrische Kreise, die Strömungskurven logarithmische Spiralen, deren Radiusvector ρ bei Einführung von Polar-coordinaten in seiner Abhängigkeit vom Drehungswinkel θ sich ergibt zu

$$\rho = \text{const. } e^{-\theta \frac{a}{c}}.$$

Tritt der Strom durch zwei entgegengesetzt geladene Elektroden ein, so sind die äquipotentiellen Linien Oberflächen, deren Lage durch die der Elektroden bestimmt ist, deren Hauptaxe ein Loth auf der Mitte der Verbindungslinie der Elektroden ist. Die Strömungskurven sind ~ förmige Linien, welche die Elektroden verbinden.

386 Von Interesse ist auch die Anwendung obiger Gleichungen auf die Berechnung der Strömungslinien in einem isotropen tordirten Cylinder

¹⁾ Vergl. Maxwell, Treatise, 2. éd. 1. 383 u. fig. — ²⁾ B. Élie, Ann. élect. 23, 51; Journ. de Phys. [2] 6, 43, 1887; Reibl. 11, 267; 12, 113.

mit verticaler Axe. In einem solchen Cylinder finden Gleitungen parallel seinen horizontalen Tangenten statt, welche zweien gleichen Dilatationen von entgegengesetzten Vorzeichen entsprechen, die auf einander senkrecht und um 45° gegen die Gleitungsrichtung geneigt sind. Diese Dilatationen können nur die Leitfähigkeit in ihrer eigenen Richtung ändern und es ergibt sich, dass die Leitfähigkeit in der Richtung der Generatrix des Cylinders sich nicht ändert, die Stromcomponente bleibt $L \cdot dV/dz$, wenn L die frühere Leitfähigkeit, dV/dz der Potentialabfall in der Richtung der Axe ist. Dagegen ist die Componente in der Richtung der Tangente an der Peripherie gleich $Pr \cdot dV/dz$, wo P eine Function der Werthe p_1 und q in den ersten Gleichungen ist. Danach fließen die Ströme im Inneren des Cylinders in Spiralen, deren Steigung bis zur Axe bis zur Unendlichkeit wächst. Im eigentlichen Sinne findet also hierbei keine Rotation statt, da die Coëfficienten p_1 , r , q u. s. f. gleich sind¹⁾.

Ist ein Leiter mit einem Nichtleiter gemischt, so ändert sich sein 387 Leitungsvermögen für constante Ströme nur durch die Veränderung des leitenden Querschnitts. Die Abnahme des Leitungsvermögens ist proportional der Zunahme der Masse des zugesetzten Nichtleiters²⁾.

Nach Maxwell³⁾ ist der specifische Widerstand (ρ) einer Mischung einer Substanz vom specifischen Widerstand ρ_2 mit kleinen Kugeln vom specifischen Widerstand ρ_1 , wenn das Verhältniss der Volumina der Kugeln zum ganzen Volumen gleich p ist:

$$\Delta_0 = \lambda - \frac{m^1}{m} \rho \left(\frac{1}{\rho} ck + \frac{1}{\rho_1} b\lambda \right)$$

und die relative Abnahme des Leitungsvermögens mit der Zunahme der Masse des Dielektricum:

$$\frac{\Delta \Delta_0}{\Delta m^1} \frac{1}{\lambda} = - \frac{\rho}{m} \left(\frac{1}{\rho^1} \frac{ck}{\lambda} + \frac{1}{\rho_1} b \right),$$

wo m und m^1 die Massen, ρ und ρ^1 die specifischen Gewichte des Leiters und Nichtleiters, ρ_1 das Verhältniss des Gewichtes des nichtleitenden Pulvers zu dem ganzen von ihm eingenommenen Raume, λ das Leitungsvermögen des Leiters, k die mit einem Zahlenfactor multiplicirte dielektrische Constante, $b = 1 - d\sigma_0/d\sigma$ und $d\sigma_0/d\sigma$ das Verhältniss des arithmetischen und harmonischen Mittels der Querschnitte eines Stromfadens, c der Mittelwerth der beim Oeffnen und Schliessen eines Inductionsstromes stattfindenden Werthe $P_1/P_0 T$, wo P_0 die mittlere, den Strom erzeugende, P_1 die maximale Potentialdifferenz ist.

Diese Resultate hat Lux mittelst der Kohlrausch'schen Brückenmethode und eines Elektrodynamometers geprüft, dessen eine Rolle in die Brücke, dessen andere in den Hauptstrom eingeschaltet war. Als dielektrische Körper dienten Sand, Glas, Schmirgel, als Flüssigkeiten verdünnte Schwefelsäure, Lösungen von Magnesiumsulfat und von Kochsalz.

³⁾ Maxwell, Treatise 2. ed., V. I, 403.

$$(\varrho) = \frac{2\varrho_1 + \varrho_2 + p(\varrho_1 - \varrho_2)}{2\varrho_1 + \varrho_2 - 2p(\varrho_1 - \varrho_2)} \varrho_2,$$

wobei vorausgesetzt wird, dass die Kugeln so weit von einander entfernt sind, dass sie den Stromverlauf nicht stören.

Nach Versuchen von v. Tietzen-Hennig¹⁾ über die Leitfähigkeiten von Sand; Gyps, Gelatine, welche in Glasröhren mit Zinkvitriollösung getränkt, zwischen amalgamirten Zinkscheiben nach der Methode von Fuchs-Lippmann an einem Capillarelektrometer untersucht wurden, waren dieselben indess um 5 bis 30 Proc. kleiner, als der Formel entspricht, um so kleiner, je mehr p von Eins abweicht.

5. Ladungszeit und Entladungszeit.

388 Bei der Begründung des Ohm'schen Gesetzes und seiner Consequenzen wurde angenommen, dass der elektrische Strom constant die Leitung durchfließt, also sowohl das Potential der Elektrizitätsquelle, wie auch das der freien Elektrizitäten auf der Oberfläche der Leiter constant bleibt. Ist das eine oder andere nicht der Fall, so ändert sich die Intensität des Elektrizitätsstromes.

Eine Aenderung des Potentials der Elektrizitäten in der Elektrizitätsquelle tritt z. B. ein, wenn ein geladener Conductor durch einen Draht mit der Erde verbunden wird. Ist in ersterem die Elektrizitätsmenge, welcher zugleich das Potential daselbst proportional ist, gleich q , so ist der jener Elektrizitätsmenge proportionale Elektrizitätsabfluss dargestellt durch die Gleichung

$$\frac{dq}{dt} = -kq,$$

wo t die Zeit, k eine Constante ist.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass keine Inductionsströme in der Leitung entstehen, sondern die Elektrizität einfach abfließt. So verband Gaugain²⁾ die Collectorplatte A eines Condensators aus zwei 0,36 m breiten und 0,46 m langen, 12 mm von einander entfernten Platten, während die Condensatorplatte B isolirt war, mit einem z. B. positiv geladenen grossen Ladungselektroskop und entlud darauf die Condensatorplatte B unter Einschaltung eines Baumwollfadens durch ein Entladungselektroskop. Bei einem zweiten Versuche wurde A ebenso geladen, während B abgeleitet war; dann wurde B isolirt, A abgeleitet und darauf B durch das Entladungselektroskop entladen, wobei negative Elektrizität fortging. In beiden Fällen ist der Gang des Entladungselektroskopes der gleiche wie beim ersten Versuche und entspricht der obigen Formel.

¹⁾ v. Tietzen-Hennig, Wied. Ann. 35, 467, 1888. Die Widerstände von Gelatine mit Salzlösungen siehe im Abschnitt „Widerstand der Elektrolyte“.

²⁾ Gaugain, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 4, 244, 1865.

Werden zwei isolirte Platten A und B mit einander verbunden, ist 389
 die eine A mit der Elektricitätsmenge Q geladen, B unelektrisch, und
 ist auf B die Elektricitätsmenge q übergegangen, so ist

$$\frac{dq}{dt} = k(Q - 2q).$$

Hatten die Platten A und B zur Zeit t die Ladungen q' und q , wenn sie
 von einander getrennt waren, so erhalten sie bei Uebereinanderlagerung
 durch die Mitwirkung der Influenz die freien Elektricitätsmengen $q + mq'$
 und $q' + mq$, wo m eine Constante ist. Dann ist der Elektricitätsfluss

$$\frac{dq}{dt} = k(1 - m)(q' - q) = k(1 - m)(Q - 2q),$$

da $q + q' = Q$, gleich der ursprünglich in die eine Platte hinein-
 gebrachten Elektricitätsmenge ist. In den beiden zuletzt betrachteten
 Fällen erhalten bei gleicher Anfangsladung Q der Platte A beide Platten
 gleiche Ladungen zu Zeiten, die sich wie $1 - m : 1$ verhalten.

Die bestätigenden Versuche wurden von Gaugain mit zwei auf den
 Abstand von 27 mm gebrachten Platten von bez. 0,3 und 0,4 m Kante
 angestellt. Zuerst wurde m bestimmt. A wurde mit dem auf 25° er-
 haltenen Ladungselektroskop verbunden, während B darüber lag, dann
 vom Elektroskop getrennt. Dann wurde B mit dem so stark (auf 19°)
 geladenen Elektroskop verbunden, dass bei der Verbindung sich der
 Ausschlag nicht änderte. Die Ladungen beider Platten verhalten sich wie
 $m : 1 = 19/25 = 5/6$. Darauf wurden erst die beiden Platten ganz ge-
 trennt, A mittelst des auf 25° erhaltenen Elektroskopes geladen und A
 vom Elektroskop getrennt. A wurde nun mit B durch einen Baumwoll-
 faden 30 Secunden lang verbunden, isolirt und mit dem so stark ge-
 ladenen Ladungselektroskop verbunden, dass der Ausschlag $10,5^\circ$ unver-
 ändert blieb. Wurden die Platten über einander gelegt, A wieder isolirt
 geladen und mit B , indess $1/(1 - 5/6)$, d. h. sechsmal so lange, 180 Secun-
 den lang verbunden, so blieb wieder bei Isolation von A und Verbindung
 mit dem auf $10,5^\circ$ geladenen Elektroskop die Ladung derselben unver-
 ändert.

Ähnliche Versuche hat Gaugain mit einem aus vier grossen Platten,
 A, B, C, D , hergestellten Condensator, dessen beide mittlere Platten
 mit einander durch einen Baumwollfaden verbunden waren, angestellt.
 Es ergaben sich für die Strömung in letzterem ähnliche Gesetze.

In anderer Art findet eine Abweichung von den Gesetzen des con- 390
 stanten Elektricitätsstromes statt, wenn eine constante Elektricitätsquelle
 mit einem langen isolirten Draht verbunden wird. In diesem Falle stellt
 sich nach und nach eine gewisse Vertheilung von freier Elektricität auf
 seiner Oberfläche her, indem durch die Querschnitte des Leiters Elek-
 tricität von der Elektricitätsquelle zu demselben hinströmt. Ist der

Leiter isolirt, so bildet sich bald ein statischer elektrischer Zustand, so dass das Potential im Inneren desselben überall den gleichen constanten Werth erhält. Der „Ladungsstrom“ hört auf. Ist der Leiter aber an dem nicht mit der Elektrizitätsquelle verbundenen Ende abgeleitet oder daselbst mit dem anderen Pole der Säule verbunden, oder verliert er an seiner Oberfläche die dort angehäuften freie Elektrizität durch Mittheilung an die umgebenden Körper, so entsteht ein constant andauernder Strom.

Die Zeit, welche vergeht, bis ein constanter elektrischer Zustand an irgend einer Stelle des mit dem Pol der Säule verbundenen Leiters bemerkt wird, kann man mit dem Namen *Ladungszeit* bezeichnen. Wird der Leiter von dem Pol der Säule losgelöst und ableitend berührt, so vergeht wieder bis zu seiner völligen Entladung eine gewisse *Entladungszeit*. Die Zeiten richten sich sowohl nach den Dimensionen und dem Stoff des Leiters als auch nach den Elektrizitätsmengen, welche zu seiner Ladung an jeder Stelle erforderlich sind; sie werden daher sehr bedeutend, wenn der Leiter, z. B. ein Telegraphendraht, mit einer isolirenden Hülle von Guttapercha oder Kautschuk umgeben ist und so in der Erde oder im Wasser liegt. Derselbe stellt dann einen Condensator von sehr grosser Capacität dar.

391 Die Gesetze der Zeitdauer der Ladung eines Drahtes lassen sich zunächst ableiten, wenn die Inductionswirkungen der in den einzelnen Theilen des Leiters fliessenden Ströme auf die anderen Theile desselben vernachlässigt werden können, wo dann für die Elektrizitätsströmung direct das Ohm'sche Gesetz als gültig angenommen werden kann.

Das eine Ende des Drahtes werde zur Erde abgeleitet und das andere Ende dauernd mit dem Pol einer constanten Säule verbunden, deren anderer Pol gleichfalls zur Erde abgeleitet sei. Wir wollen zugleich annehmen, dass der Draht an seinen einzelnen Stellen nach aussen durch Ableitung Elektrizität verliere, etwa indem der von einer schlecht leitenden Lackschicht oder Guttaperchahülle bedeckte Draht sich in feuchter Luft oder in Wasser befindet, wie z. B. bei den überirdischen und submarinen Telegraphenkabeln.

Schon Ohm ¹⁾ hat diese Frage behandelt, indem er die freie „Spannung“ durch den ganzen Querschnitt der Leiter constant annahm und den Elektrizitätsverlust durch äussere Ableitung derselben proportional setzte. Auch nach den neueren Anschauungen können wir Ohm's Rechnungen fast vollständig benutzen, wenn wir statt der den Strom bedingenden Aenderung der freien Spannung die Aenderung des Potentials v der ganzen freien Elektrizität auf die Punkte im Inneren setzen, und die Ableitung nach aussen dem Ueberschuss des Potentials der freien Elektrizität auf der Oberfläche des Drahtes über das Potential der auf der anderen Seite

¹⁾ Ohm, Die galvanische Kette, 1827.

der schlecht leitenden Schicht gebundenen Elektrizität, also der zu beiden Seiten wirkenden elektromotorischen Kraft proportional nehmen. Ist die Hülle an allen Stellen des Drahtes gleich dick und aus gleichem Stoff, so ist dieser Ueberschuss dem Werth v selbst proportional. Bei sehr dünnen Drähten, bei denen wir nur die Wirkung der dem beobachteten Punkt zunächst auf dem Draht verbreiteten Elektrizitäten zu berücksichtigen brauchen, welche wir als gleichmässig vertheilt annehmen können, ist auch das Potential der freien Spannung direct proportional.

Es sei die Länge des dünnen Drahtes gleich l , sein specifischer 392 Leitungswiderstand r , sein Querschnitt q , der Abstand eines Querschnittes des Drahtes von seiner Verbindungsstelle mit der Säule, deren Capacität wir als unendlich klein annehmen (damit keine Oscillationen auftreten können), gleich x , die Stromintensität an der Stelle x zur Zeit t nach der Verbindung mit der Säule gleich i , das Potential daselbst zur selben Zeit gleich v und die Capacität für jede Längeneinheit gleich c ; dann ist die Menge der auf der Oberfläche des Elementes dx befindlichen Elektrizität $cv dx$.

Steigt das Potential in der Zeit dt um dv , so wächst entsprechend die auf der Oberfläche des Elementes dx befindliche Elektrizitätsmenge um $m = c(\partial v / \partial t) dt dx$. — Die Intensität des Stromes an beiden Enden des Elementes dx ist i und $i + (\partial i / \partial x) dx$. Nehmen wir als Einheit des Stromes die elektrostatische an, so ist die Differenz der durch denselben in der Zeit dt in das Element ein- und ausgeführten Elektrizitäten, d. i. die in demselben zurückbleibende Elektrizitätsmenge $m_1 = -(\partial i / \partial x) dx dt$. Nun ist aber

$$i = - \frac{q}{r} \frac{\partial v}{\partial x} = - \frac{1}{\lambda} \frac{\partial v}{\partial x},$$

also

$$m_1 = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} dx dt,$$

wo $\lambda = r/q$ ist. Endlich tritt durch die Ableitung aus der Oberfläche des Elementes eine Elektrizitätsmenge $m_2 = \alpha v dx dt$ aus, wo α eine Constante ist. — Da $m = m_1 - m_2$ sein muss, so folgt, wenn $\alpha \lambda = \beta^2$ gesetzt wird,

$$\lambda c \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \beta^2 v \quad 1)$$

Ist nach längerer Zeit der constante Zustand des Drahtes eingetreten, so ist $\partial v / \partial t = 0$, und die Gleichung verwandelt sich in:

$$0 = \frac{\partial^2 v_0}{\partial x^2} - \beta^2 v_0,$$

deren Integral $v_0 = a e^{\beta x} + b e^{-\beta x}$ ist.

Für $x = l$ muss $v_0 = 0$ sein; für $x = 0$, also am Verbindungspunkte des Drahtes mit der Säule, sei $v_0 = V$.

Für das Ende des Leiters ($x = l$), an welchem, wie an Telegraphen-
bühl, das Ansteigen der Stromintensität beobachtet werden kann, wird
nach:

$$i_l = 2V \cdot \frac{q}{r} \left\{ \frac{\beta}{e^{\beta} - e^{-\beta}} + 2 \frac{e^{-\frac{\alpha}{c}t}}{l} \sum_0^{\infty} \frac{1}{1 + \frac{\beta^2 l^2}{n^2 \pi^2}} (-1)^n e^{-\frac{n^2 \pi^2 q t}{r c l^2}} \right\} \quad 6)$$

Findet an den Seiten des Leiters keine Ableitung statt, so ist 393
 $\beta = 0$, also auch $\beta = 0$, und es ergibt sich die endliche Ladung des
Leiters nach der Zeit $t = \infty$:

$$v'_0 = V \left(1 - \frac{x}{l} \right).$$

Die endliche Vertheilung der Potentiale folgt also dem Gesetze einer
geraden Linie.

Das Potential an jeder Stelle des Leiters ist dann zur Zeit t :

$$v' = V \left(1 - \frac{x}{l} \right) - 2 \sum_0^{\infty} \frac{1}{n\pi} \cdot \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 q t}{r c l^2}} \quad 7)$$

und die Stromintensität:

$$i_l = V \frac{q}{r} \left\{ 1 + \frac{2}{l} \sum_0^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 q t}{r c l^2}} \right\} \quad 8)$$

Die Stromintensität am Ende des Leiters ist (für $x = l$):

$$i'_l = V \frac{q}{r} \left\{ 1 + \frac{2}{l} \sum_0^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{n^2 \pi^2 q t}{r c l^2}} \right\} \quad 9)$$

Diese letztere Formel lässt sich annähernd an den überirdischen
Telegraphenleitungen prüfen, bei denen die seitliche Ableitung sehr
gering ist (s. w. u.)¹⁾.

Aus Formel 7) folgt, dass in diesem Falle unter sonst gleichen Um- 394
ständen verschiedene Drähte gleiche Ladungszustände erhalten, wenn das
Verhältniss qt/rcl^2 dasselbe ist. Die Zeit also, in der die Ladung an
einigen Punkten der Drähte, deren Abstände x von der Elektrizitätsquelle
in der Länge proportional sind [so dass $\sin(n\pi x/l)$ in beiden Fällen das-
selbe bleibt], einen gegebenen Werth annimmt, „die absolute Ladungs-
intensität“, ist dem Leitungswiderstande r und dem Quadrat der Länge l^2 des

¹⁾ Analoge Beziehungen sind von Mascart (Compt. rend. 86, 965, 1878) und
Poisson (ibid. 1120) entwickelt worden. Kirchhoff (Berl. Monatsber. 1877,
188) hat die Fortpflanzung der Elektrizität in Kabeln unter Berücksichtigung
der Leitung der Hülle und auch ihrer dielektrischen Polarisation berechnet,
nicht nur wenn das Kabel unendlich lang ist, als auch, wenn es an dem freien
Ende mit der einen Belegung eines andererseits abgeleiteten Condensators ver-
bunden ist. Wir müssen wegen der Resultate auf die Originalarbeit verweisen.

Drahtes, sowie seiner Capacität direct, seinem Querschnitt umgekehrt proportional. — Dasselbe gilt von der Zeit, während deren die betrachteten Punkte einen bestimmten Theil ihrer endlichen Ladung v' annehmen, von der „relativen Ladungszeit“ ¹⁾.

Wird also z. B. ein submarines Telegraphenkabel von m facher Länge an Stelle eines anderen unter sonst gleichen Verhältnissen angewandt, tritt, abgesehen von anderen Umständen, an dem von der Elektrizitätsquelle entfernten Ende desselben ein Strom von merkbarer Intensität erst nach der m^2 fachen Zeit wie bei dem kürzeren Kabel auf.

395

Bei Ableitung der Elektrizität von den Seitenflächen eines Leiters folgt aus Formel 4), dass die absolute Ladungszeit gleich liegender Punkte grösser, die relative kleiner ist als ohne Ableitung. Ebenso ist im ersten Falle die absolute Ladungszeit ähnlich liegender Punkte verschiedener langer Leiter grösser, die relative Ladungszeit kleiner, als man aus ihrer Proportionalität mit dem Quadrat der Länge der Leiter folgern könnte.

Lässt man den Durchmesser des Drahtes und seiner isolirenden Hülle in gleichem Verhältniss mit seiner Länge wachsen, so bleiben l und r ungeändert und q ändert sich in demselben Verhältniss wie l . Dann bleibt nach Formel 4) die Ladungszeit t des Drahtes ungeändert.

Die Stromintensität an den einzelnen Stellen des Drahtes erhält man aus den Gleichungen 5) und 8). Da vor der Verbindung mit der Säule kein Strom im Draht vorhanden ist, so wächst die Intensität in demselben zuerst an; sodann aber nimmt sie allmählich ab, indem sie den Formeln der Werth e^{-t} mit wachsender Zeit t immer kleiner wird.

Zur genaueren Kenntniss des Verhaltens eines auf die betrachtete Weise sich ladenden Telegraphenkabels muss hiernach der Leitungswiderstand seines Drahtes, seine Capacität und der Leitungswiderstand der Umhüllung bekannt sein.

396

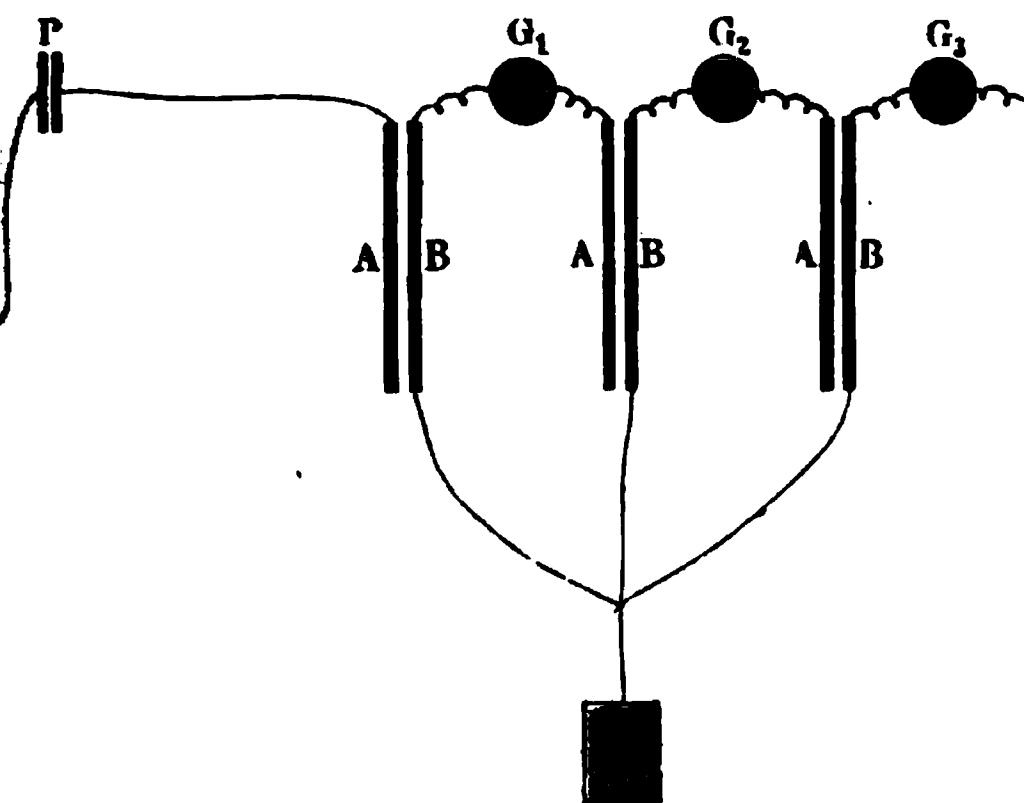
Bringt man an einem Leitungsdraht, Fig. 139, an verschiedenen Stellen Metallplatten A an, denen andere, von ihnen isolirte, zur Erde abgeleitete B nach Art der Condensatorplatten gegenüberstehen, und verbindet das eine Ende des Drahtes mit dem einen Pol P einer andern abgeleiteten Säule, so bedürfen die ersten Platten in Folge der condensatorischen Wirkung der Platten B einer bedeutenden Elektrizitätsmenge zur Ladung. Die Ausbreitung des Stromes in diesem Apparat ist demnach eine relativ sehr langsame, und die Nadeln der zwischen den

¹⁾ Diesen Satz hat Bertrand (Compt. rend. 86, 916, 1878) auch aus der Betrachtung abgeleitet, dass, wenn V_0 das Potential am einen Ende, V an irgend einer Stelle eines Drahtes im Abstände l von demselben zur Zeit t , R der Widerstand, C die Capacität und E die bei der Intensität Eins durch den Querschnitt fliessende Elektrizitätsmenge ist, bei Vervielfachung der Constanten die Gleichung $T = F(V_0, V, l, R, C, E)$ homogen bleiben muss.

Platten in G_1 , G_2 , G_3 eingefügten Galvanometer schlagen nach einander aus ¹⁾).

Wird das eine Ende des Leiters ($x = 0$) nur eine sehr kurze Zeit mit der Elektrizitätsquelle verbunden und während dieser Zeit durch eine der Längeneinheit mitgetheilte Elektrizitätsmenge Q auf das Potential V gebracht, nachher aber zur Erde abgeleitet, so lässt sich bei Ver-

Fig. 139.



nachlässigung der seitlichen Ableitung der Werth des Potentials v ebenfalls berechnen ²⁾. Wir denken uns den Leiter beiderseits unendlich lang und an beiden Enden mit der Erde verbunden. In der Mitte sei ihm an einem Punkte die Elektrizitätsmenge $2Q$ ertheilt, dann findet der Abfluss nach beiden Seiten ebenso statt, wie wenn der Draht in der Mitte getheilt und ihm

an jedem Ende die Elektrizitätsmenge Q zugeführt wäre, die nur nach einer Seite abflösse. Vernachlässigen wir die seitliche Ableitung ($\beta = 0$), so wird nach Fourier der Differentialgleichung

$$\lambda c \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$$

genügt durch den Werth

$$v_x = Q \frac{e^{-\lambda c \frac{x^2}{4t}}}{\sqrt{\pi t}}.$$

Denken wir uns einen zweiten, dem ersten Punkte sehr nahe in der Entfernung δ nach der negativen Seite hin liegenden Punkt des Drahtes gleichzeitig mit dem ersten Punkte mit der Elektrizitätsmenge $-2Q$ geladen, so ist das durch diese Ladung an der Stelle x erzeugte Potential:

$$v_{x+\delta} = -Q \frac{e^{-\lambda c \frac{(x+\delta)^2}{4t}}}{\sqrt{\pi t}}.$$

¹⁾ Varley, Phil. Mag. 25, 548, 1863. — ²⁾ W. Thomson, Phil. Mag. 11, 1856, 1858. Vgl. auch Whitehouse, Athen 1856, S. 1094, 1247, 1371; Institut 1856, S. 415; Fortschritte der Physik 1856, S. 503. W. Thomson, Athen 1856, S. 1219; Fortschritte 1856, S. 503.

des längeren Leiters sich um ebenso viel ändert, wie die des kürzeren die l^2 -fache, wie dies auch aus der Formel des §. 393 hervorgeht. — Dieses Resultat hat Gaugain geprüft, indem er ein grosses, stets gleich stark geladenes Ladungselektroskop durch den einen oder den anderen von zwei gleichen Baumwollfäden von 1,65 m Länge und dann durch beide Fäden hinter einander zur Erde ableitete, oder nur mit den isolirten Enden derselben verband und in beiden Fällen Entladungselektroskope an correspondirenden Punkten der Fäden anbrachte. Bei Anwendung beider Fäden muss das Entladungselektroskop die doppelte Capacität haben, wie bei einem, damit die geladenen Oberflächen in beiden Fällen einander ähnlich sind. Man kann prüfen, ob dieses Verhältniss erreicht ist, indem man das grössere Elektroskop mittelst zweier gleicher und paralleler Fäden, das kleinere nur mittelst eines derselben mit dem anderen Elektroskop verbindet. Die Zahl der Entladungen muss in beiden Fällen in gleichen Zeiten die gleiche sein. — Die Zeiten, in denen sich die Entladungselektroskope entluden, betrugen 25,5 und 98,6 Secunden, sie verhielten sich also nahezu wie 1:4, d. h. wie die Quadrate der Länge der Fäden.

- 399 Ferner wurde ein aus einem Seidenbunde geformter cylindrischer Schlauch von 15 bis 16 mm Querschnitt und 40 mm Länge einerseits mit dem Entladungselektroskop, andererseits mit dem Ladungselektroskop verbunden, und einmal die Zeit t_1 bis zur ersten Entladung, und sodann auch die Zeit t zwischen zwei Entladungen des Entladungselektroskopes bestimmt, nachdem die Elektrizitätsströmung constant geworden war. Letztere Bestimmung gab das Leitungsvermögen, erstere die Ladungszeit an.

Wurden noch drei ähnliche Schläuche in den ersten eingeschoben, so dass die Oberfläche constant blieb, und wiederum dieselben Bestimmungen gemacht, so waren die Ladungszeiten bei diesem wie bei dem früheren Versuche nahezu umgekehrt proportional dem Leitungsvermögen, d. i. in diesem Falle auch dem Querschnitte der Masse. Bei beiden Versuchen fand sich z. B. $t_1 = 283$ und 59 Secunden, $t = 143$ und 29 Secunden; beide Werthe sollten einander proportional sein, es ist aber $143:29 = 290:59$.

- 400 Wird die Oberfläche des Leiters geändert, so wird die Capacität eine andere; unter sonst gleichen Umständen ändert sich proportional derselben die Ladungszeit. Um dies zu prüfen, wurde das Entladungselektroskop durch vier dicht neben einander oder in einem Abstände von 6 cm parallel aufgespannte Baumwollfäden mit dem Ladungselektroskop verbunden und einmal die Zeit t bis zur ersten Entladung des Entladungselektroskopes bestimmt, sodann nach Lösung der Fäden von dem Ladungselektroskop die Zahl n der Entladungen des Entladungselektroskopes bis zur völligen Entladung der Fäden. Die Zeit t gab wiederum

die Ladungszeit, die Zahl n die auf den Fäden angehäuften Elektrizitätsmenge oder ihren Ladungscoefficienten. Die in beiden Fällen angewandten Entladungselektroskope müssen Capacitäten haben, die sich wie die Ladungscoefficienten verhalten, damit die elektrische Vertheilung in gleichem Verhältniss vor sich geht. Ist diese Bedingung erfüllt, so muss bei Verbindung derselben mit dem Ladungselektroskop nach Herstellung des dauernden Zustandes die Zahl der Entladungen in einer gewissen Zeit in beiden Fällen die gleiche sein. Nach Abzug des Einflusses der elektrischen Ladung des Metallstabes, an den die Enden der parallelen Fäden geknüpft waren, erhielt man die Zahlen n in beiden Fällen gleich 18,5 und 9,3, die Zeiten t gleich 21,8 und 11, so dass also die Ladungszeiten den Capacitäten proportional sind.

Die bisher geprüften Gesetze gelten also gleichmässig für die absolute und relative Ladungszeit.

Von der Änderung der elektrischen Spannung der Elektrizitäts- 401
quelle muss die relative Ladungszeit unabhängig sein. Das grössere Ladungselektroskop wurde mit einem kleineren Elektroskop durch einen 70 cm langen Baumwollfaden und letzteres durch einen gleichen Faden mit der Erde verbunden. Sodann wurden die Ausschläge a und b des kleinen Elektroskopes nach längerer Zeit bestimmt, während die Goldblättchen des ersteren constant auf den Ausschlägen 25° oder 15° erhalten wurden. Nun wurde der Faden vom grossen Elektroskop losgelöst, die völlige Entladung des Fadens abgewartet, das Elektroskop auf 15° oder 25° Ausschlag geladen und in diesem Zustande erhalten, der Faden wieder mit dem Elektroskop verbunden und in beiden Fällen die Zeit gemessen, bis das kleine Elektroskop bzw. die Ladungen a oder b zeigte. Diese Zeiten waren entsprechend dem oben angeführten Satze einander gleich (36 und 35 Secunden).

Bei allen Versuchen war der Einfluss der Luft so ziemlich vermieden, indem nur geringe Spannungen der Elektrizität angewandt und grosse Elektrizitätsbehälter (ein Condensator) mit dem geladenen Elektroskop verbunden wurden. Die letzten Versuche sind indess auch dann noch gültig, wenn dies nicht der Fall ist, da die Elektrizitätsverluste in der Luft ebenfalls den Spannungen proportional sind.

Auch bei seitlicher Ableitung hat Gaugain ¹⁾ die Ohm'sche Formel 402
zu bestätigen versucht. Nach Formel 2, §. 392 berechnet sich in diesem Falle das Potential oder, wenn der Leiter sehr dünn ist, die freie Spannung in der Mitte eines einerseits mit einer Elektrizitätsquelle, einem geladenen Elektroskop, andererseits mit der Erde verbundenen Drahtes von der Länge l nach Herstellung des constanten Zustandes

$$v_0 = V(e^{\frac{1}{2}l\beta} + e^{-\frac{1}{2}l\beta})^{-1}.$$

¹⁾ Gaugain, Ann. de Chim. et de Phys. 63, 213, 1861.

Zwei sehr schlecht leitende Seidenschnüre von 4 und 8 m Länge wurden isolirt ausgespannt und nach einander einerseits mit einem Elektroskop, dessen Ladung dem Werth 52 entsprach, andererseits mit der Erde verbunden. Erst nach einer halben Stunde hatte die längere Schnur einen constanten Zustand angenommen.

Bei der kürzeren Schnur ergab sich die Spannung an einem mit dem Halbirungspunkte der Schnur verbundenen Elektroskop $v_0 = 18,7$. Wurde nach der angegebenen Formel hieraus der Werth β und danach die Spannung in der Mitte der längeren Schnur berechnet, so ergab sich dieselbe gleich 9,08, während durch directe Beobachtung der Werth 9 gefunden wurde.

Zur Bestätigung des Einflusses der Ableitungen auf die Ladungszeit hat Gaugain einmal ein geladenes Elektroskop durch einen Baumwollfaden mit der Erde verbunden und die dauernde Ladung a eines zweiten Elektroskopes bei längerer Verbindung mit der Mitte des Fadens bestimmt, das letztere Elektroskop vom Faden losgetrennt und seine Ladung durch Berührung mit einer isolirten Metallplatte auf den Werth $b = a/n$ reducirt. Das Elektroskop wurde entladen, wieder an die Mitte des Fadens gebracht und die Zeit t bis zur Ladung b desselben bestimmt. Dieselben Versuche wurden angestellt, während der Baumwollfaden an äquidistanten Punkten durch Fäden gleiche Ableitungen zur Erde erhalten hatte. Im letzteren Falle war die Zeit t kürzer als im ersteren. — Wurden in gleicher Weise die relativen Ladungszeiten t von zwei 4 m langen Seidenschnüren im Mittel zu 4 Minuten 51 Secunden bestimmt, und dieselben dann zu einem 8 m langen Faden verbunden, so war die relative Ladungszeit in seiner Mitte gleich 12 Minuten 26 Secunden. Sie ist nicht ganz viermal so gross als bei dem ersten Faden, wie sie es ohne Gegenwart der Ableitungen hätte sein müssen. Die zu diesen Bestimmungen erforderlichen Elektroskope hatten die Capacitäten 1 und 2. Die Schnüre leiten so schlecht, dass sie während der Herstellung des constanten Zustandes viel Elektricität an die Luft abgeben. — Die entsprechenden Resultate zeigten sich auch, als willkürliche Ableitungen durch seitliche Fäden von dem untersuchten Faden zur Erde geführt wurden.

403 Neben der einfachen Ladung bei Verbindung mit der Säule treten bei der Ladung besserer Leiter, z. B. von Telegraphendrähten, noch Inductionswirkungen ihrer Theile auf einander auf, namentlich wenn sie zusammengerollt sind (vergl. das Capitel „Induction“, alternirende Ströme u. s. w.), und deshalb gestalten sich die Erscheinungen an denselben weniger einfach, als in den bisher betrachteten Fällen. Ausserdem sind bei kürzeren Drähten die Ladungszeiten zu kurz, um beobachtet werden zu können, bei längeren Drähten die Ableitungen an der Oberfläche zu unregelmässig, um genauere Versuche zu gestatten. Indess zeigen sich doch die allgemeineren, mehr qualitativen Verhältnisse der Ladung sehr deutlich an ihnen, namentlich bei unterirdischen oder sub-

marinen Telegraphenkabeln, bei denen die zu der Ladung erforderlichen Elektrizitätsmengen sehr bedeutend sind. Wird ein solcher Draht an einem Ende abwechselnd mit dem einen Pol einer Säule verbunden, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet ist, von der Säule losgelöst und dafür mit der Hand berührt, so erhält man lebhaftes Funken, welche sich auch bei wiederholtem Berühren aus dem Draht ziehen lassen, indem die in den entfernteren Theilen des Drahtes angehäuften Elektrizitäten nur langsam der Berührungsstelle zuströmen und auf der anderen Seite in die Erde entweichen.

An einem 100 engl. Meilen (165 km) langen, $\frac{1}{16}$ Zoll (1,6 mm) dicken und mit einem etwa $\frac{4}{16}$ Zoll (6,35 mm) dicken Ueberzug von Guttapercha versehenen Draht, der in Wasser gelegt wurde und dessen Oberfläche 8300 Quadratfuss (771 qm) betrug, während die äussere, mit Wasser umgebene Oberfläche der Guttapercha etwa 80 000 Quadratfuss (2790 qm) betrug, beobachtete Faraday noch 10 bis 20 Minuten nach der Lostrennung von der Batterie eine Ladung ¹⁾.

An dem mit dem einen Pol der andererseits zur Erde abgeleiteten Säule verbundenen Ende des Drahtes stellt sich die Ladung desselben durch

Fig. 141.



den in ihm fliessenden Strom zuerst her. Während sie sich daselbst allmählich ausbildet, strömt die Elektrizität durch den Draht weiter und ladet

auch die ferneren Theile desselben. Werden daher in den Telegraphendraht $abcdf$, Fig. 141, der bei f mit der Erde verbunden ist, drei Galvanometer b, c, d eingefügt, und wird er bei a dauernd mit dem einen Pol einer am anderen Pol zur Erde abgeleiteten Säule verbunden, so schlägt die Nadel des Galvanometers b zuerst, die Nadel von c später, endlich nach 2 bis 3 Secunden die von d aus, und erst allmählich nehmen die Nadeln eine constante Ablenkung an. Wird die Säule bei a entfernt, so kehren nach einander die Nadeln von b, c und d in ihre Ruhelage zurück. Berührt man den Pol der Säule nur momentan mit dem Ende a des Drahtes, so schlägt die Nadel von b zuerst aus und kehrt zur Ruhelage zurück; sodann geschieht dasselbe mit der Nadel in c und endlich mit der in d , so dass eine Art elektrischer Welle durch den Draht von a nach f geht. — Verbindet man das Ende a nur momentan mit dem Pol der Säule und gleich darauf mit der Erde, so schlägt die Nadel in b zuerst nach der einen Seite, sodann durch den Rückstrom der Elektrizität nach der entgegengesetzten Seite aus. — Diese letzteren Beobachtungen hat Faraday an der etwa 1500 engl. Meilen (2535 km) langen unterirdischen Drahtleitung der Telegraphenlinie von London nach Manchester angestellt. Der Draht ging mehrere Male hin und her, so dass alle drei Galvanometer b, c und d sich mit dem Experimentator in einem Zimmer befanden.

¹⁾ Faraday, Proceed. Roy. Soc. Jan. 1854; Phil. Mag. [4] 7, 197; Pogg. Ann. 92, 152, 1854.

An einem in der Luft ausgespannten Draht zeigen sich die Erscheinungen viel weniger deutlich, da hier die auf der Oberfläche des Drahtes angehäuften Elektrizitätsmengen viel kleiner sind.

Schaltet man statt der Galvanometer an verschiedenen, auf derselben Station befindlichen Stellen des Telegraphendrahtes Elektromagnete ein, welche durch Anziehung ihres Ankers Eisendrähte gegen einen mit Cyankaliumlösung getränkten und durch ein Uhrwerk fortgezogenen Papierstreifen drücken, so verzeichnen die an verschiedenen Stellen anfangenden, auf dem Papier gezogenen blauen Linien gleichfalls den Gang der „elektrischen Welle“ im Telegraphendraht¹⁾. Mochten nun 31 oder 500 Elemente zur stromerregenden Säule verbunden sein, die Elektromagnete, welche von den der Säule ferneren Theilen des Drahtes erregt wurden, begannen doch gleich viel später, als die der Säule zunächst stehenden, ihren Strich auf dem Papier zu zeichnen.

- 404 Auch Wheatstone²⁾ hat ähnliche Versuche angestellt, bei denen er namentlich den seitlichen Elektrizitätsverlust eines isolirten und einerseits mit dem einen Pol einer Säule verbundenen Telegraphenkabels von 660 engl. Meilen (1062 km) Länge bestimmte. In der Mitte und an den Enden des Kabels waren Galvanometer eingefügt. Wurde der zweite Pol der Säule isolirt erhalten, so konnte sich das Kabel nicht laden; war er abgeleitet, so lud es sich, und die Galvanometer zeigten bald eine constante Ablenkung, indem die in das Kabel eintretenden Elektrizitäten sich von seiner Oberfläche aus zerstreuten und durch neu hinzuströmende Mengen ersetzt werden mussten. Da die auf diese Weise zerstreuten Mengen der Länge des Kabels nahezu direct entsprechen, so nimmt die Ablenkung A der Nadel des dem Pol der Säule zunächst liegenden Galvanometers, d. h. die Intensität des Stromes daselbst nahezu der Länge des Kabels proportional zu. Wurden Theile des Kabels von 110 bis 330 und 660 Meilen Länge verwendet, so war $A = 6,5, 18$ und 31° . — Da ferner zu den von der Säule entfernteren Enden immer kleinere Elektrizitätsmengen hingelangen, so nehmen die Ablenkungen der Galvanometernadeln von dem Pole der Säule an bis zum entfernteren Ende des Kabels allmählich ab. Dieselben betrugen in Abständen von 110, 330, 550, 660 engl. Meilen $38\frac{1}{2}, 31, 15, 12\frac{1}{2}$ und 0° . — Der Ausschlag des Galvanometers scheint hierbei derselbe zu sein, wenn vom Galvanometer aus nach der der Säule abgewandten Seite hin sich gleiche Drahtlängen l befinden, gleichviel ob zwischen der Säule und dem Galvanometer längere oder kürzere Drahtstrecken eingeschaltet sind. Dieses Resultat ergibt sich auch aus den beiden ersten Sätzen unmittelbar; denn bezeichnet L die Länge des Kabels, A die Ablenkung des Galvanometers an der Säule, a die des um $L - l$ von der Säule entfernten

¹⁾ Faraday und Latimer Clark, Phil. Mag. [4] 9, 162, 1855; Pogg. Ann. 96, 488. — ²⁾ Wheatstone, Phil. Mag. [4] 10, 56, 1855; Pogg. Ann. 96, 164.

Galvanometers, so ist 1) $A = \text{const. } L$ und 2) $a : A = l : L$, also $a = Al/L = \text{const. } l$. — Da endlich der Elektrizitätsverlust an der Oberfläche des Kabels der freien daselbst angehäuften Elektrizität proportional ist, so muss auch die Intensität des Stromes in dem der Batterie zunächst liegenden Galvanometer der elektromotorischen Kraft derselben proportional sein. [Bei Anwendung von 1 bis 6 hinter einander geschlossenen Kemp-Wheatstone'schen Elementen (s. w. u.) stieg der Ausschlag des Galvanometers von 6 bis 36° .]

Wird das durch die Batterie geladene isolirte Kabel von derselben losgelöst und an dem einen Ende mit der Erde verbunden, so schlägt die Nadel des diesem Ende zunächst liegenden Galvanometers zuerst am stärksten aus, indem dort die Elektrizität zuerst abfließt, dann folgen die Nadeln der entfernteren Galvanometer. — Verbindet man beide Enden des Kabels mit den beiden Polen der Säule, theilt das Kabel in der Mitte und stellt sogleich die Verbindung daselbst wieder her, so schlägt die Nadel des dort befindlichen Galvanometers zuerst aus, später folgen die Nadeln der an den Polen der Batterie befindlichen Galvanometer. Oeffnet man aber die Verbindung des Kabels mit der Säule an dem einen Pol und stellt dann die Verbindung wieder her, so schlagen die Nadeln der Galvanometer an den Polen zuerst, dann die Nadel des in der Mitte des Kabels befindlichen Galvanometers aus.

Dieser Versuch unterscheidet sich auf eine sehr bemerkenswerthe Weise von dem Versuch von Faraday, bei welchem bei der Verbindung eines zur Erde abgeleiteten Drahtes mit dem einen Pol einer andererseits gleichfalls mit der Erde verbundenen Säule der Strom sich allmählich von jenem Pol durch den ganzen Draht zur Erde fortpflanzte. Würde die Erde nur als ein Leiter dienen, so würde sich im Gegentheil die Strömung von beiden Polen der Säule, sei es direct, sei es durch die Erde, gleichzeitig allmählich bis zur Mitte des Drahtes ausgebreitet haben. — Wir können also die Erde nicht wie einen gewöhnlichen Leiter betrachten, sondern wie einen grossen Behälter, in welchen die von den Polen der Säule kommenden Elektrizitäten auf den ihnen dargebotenen Wegen allmählich abfliessen (vergl. §. 366)¹⁾.

Aehnliche Versuche, wie die erwähnten, hat Guillemin²⁾ an über- 405
irdischen Telegraphendrähten angestellt und dabei zugleich Messungen über die Zeitdauer ihres variablen Ladungszustandes gemacht, indem er durch Metalleinlagen in einem rotirenden Buchsbaumcylinder, gegen den Federn schleiften, zu bestimmten Zeiten einen Strom während verschieden langer Zeitintervalle in den Draht treten liess und durch andere Einlagen den Draht an verschiedenen Stellen zu bestimmten Zeiten mit einem Galvanometer verband, oder letztere Verbindung auch erst vornahm,

¹⁾ Vgl. auch Riess, Pogg. Ann. 80, 223, 1850. — ²⁾ Guillemin, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 60, 385, 1866.

nachdem der Draht von der Stromquelle losgelöst war. Im Allgemeinen bestätigten sich durch diese sehr sorgfältigen Versuche die berechneten Resultate.

Die Genauigkeit dieser Resultate wird indess wesentlich durch unvermeidliche Fehlerquellen beeinträchtigt; so z. B. durch sehr bedeutende Verluste der Elektrizität an die Umgebung, wenn nach der Ladung der Draht isolirt bleibt, durch Inductionsströme in Folge der Wechselwirkung benachbarter Drähte und der Selbstinduction, durch Einfluss der Luftelektrizität, welche Ströme im Draht veranlassen kann, wenn sie an verschiedenen Stellen desselben nicht gleiches Potential hat u. s. f.

406 Zu den Versuchen über die Ladungszeit der Drähte müssen wir auch die Beobachtungen der meisten Experimentatoren rechnen, welche auf verschiedenem Wege die Geschwindigkeit der im galvanischen Strome fortgeleiteten Elektrizitäten bestimmen wollten. Dieselben haben bisher nur die Ladungszeit von Telegraphendrähnen, und zwar auch noch unter sehr verschiedenen, meist durchaus nicht genau bestimmten Bedingungen erforscht, so dass ihre Beobachtungen nicht einmal für die Bestimmung jener Ladungszeit einen sicheren Schluss gestatten. Wir begnügen uns deshalb, diese Versuche nur ganz kurz in der Note zu erwähnen¹⁾.

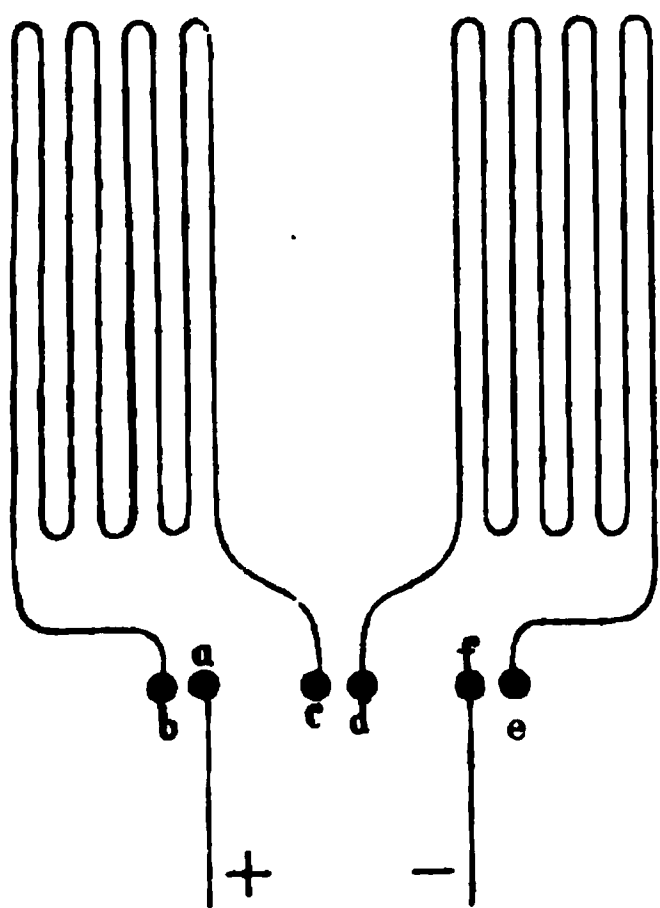
407 Ganz dieselben Bedingungen treten ein, wenn man die innere Belegung einer geladenen Leydener Batterie durch eine Drahtleitung mit der Erde oder mit der äusseren, ebenfalls abgeleiteten oder auch isolirten Belegung verbindet. Die von den Belegungen ausgehenden Elektrici-

¹⁾ Siehe die Versuche von Varley (Phil. Mag. 25, 548, 1863), bei denen durch einen rotirenden Commutator der eine Pol einer andererseits abgeleiteten Säule abwechselnd mit dem 3700 km langen Kabel zwischen England und Amerika verbunden und losgelöst, und das von der Säule entfernte Ende des Kabels durch einen gleichen Commutator mit einem andererseits zur Erde abgeleiteten Galvanometer verbunden wurde. Die Verstellung der Commutatoren gegen einander, um die Maximalablenkung zu erhalten, misst die Fortpflanzungs-(Ladungs-)zeit. Die Resultate schliessen sich den früheren an. Ebenso die Versuche von Jenkin (Phil. Mag. 25, 483, 1863) und von A. Frölich an den Kabeln Berlin-Hamburg-Kiel und Berlin-Mainz (Astr. Nachr. 94, 134, 1879). — Siehe ferner die Versuche von Fizeau und Gounelle (Compt. rend. 30, 437, 1850; Pogg. Ann. 80, 158), ähnlich denen von Varley, sodann die Untersuchungen von Sears, C. Walcker (A. D. Bache und Steinheil) Astron. Nachr. 29, 54, 97, 1849. Gould, Amer. Journ. [2] 11, 67, 153, Krönig's Journ. 3, 1, 1851; Mitchel, Pogg. Ann. 80, 161, 1850. Bei diesen Untersuchungen werden im Allgemeinen, mittelst Morse'scher Telegraphenapparate, auf deren Papierstreifen zwei Zeichenreihen neben einander durch Elektromagnete mit Ankerfedern verzeichnet, welche Elektromagnete sich an verschiedenen Stellen der Leitung (auf derselben Station) befinden. Siehe auch Lovering, Sillim. Journ. [3] 11, 211, 1876 und auch neuerdings Ed. Hagenbach, Ann. des Sc. phys. et nat. [3] 12, 476, 1884; 14, 223, 1885; Wied. Ann. 29, 377, 1886. Letztere Versuche wurden mittelst zweier in zwei auf einander senkrechten Ebenen schwingender elektromagnetischer Stimmgabeln angestellt, welche an verschiedenen Stellen in die Leitung (auf derselben Station) eingeschaltet, durch den Strom zu verschiedenen Zeiten erregt wurden und den Lissajoux'schen Schwingungsfiguren analoge Curven durch Reflexion an beiden Stimmgabeln erzeugten, die die Ladungszeit zu bestimmen gestatten.

täten laden bei ihrem Fortschreiten im Draht seine Oberfläche, ehe sie zur Erde gelangen oder in der Mitte des Drahtes zusammentreten. Also auch Messungen der hierzu erforderlichen Zeit geben durchaus nicht die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektrizität direct an, um so weniger, als die Selbstinduction des Drahtes die Bedingungen ganz wesentlich abändern und oscillatorische Entladungen eintreten können (vergl. dieses Capitel).

Derartige Versuche sind von Wheatstone angestellt worden¹⁾. Drei neben einander in einer geraden Linie auf einem Brette stehende Kugelpaare *ab*, *cd*, *fe*, Fig. 142, sind in den Schliessungskreis einer

Fig. 142.



Leydener Flasche eingeschaltet, *ab* und *fe* dicht an der äusseren und inneren Belegung, *cd* in der Mitte der aus je 20 parallel und isolirt neben einander ausgespannten und hinter einander verbundenen Stücken von je 36,6 m eines 0,5 cm dicken Kupferdrahtes bestehenden Leitung. Die Kugeln eines jeden Paares hatten einen Abstand von 0,25 cm. Vor den Kugeln wurde ein runder Stahlspiegel von 2,5 cm Durchmesser an einer ihrer Verbindungslinie parallelen Axe mittelst eines Schnurlaufs und eines Schwungrades 800 mal in der Secunde gedreht. Die Zahl der Umdrehungen wurde durch den Ton bestimmt, den ein gegen ein Karten-

blatt schlagender Vorsprung des Spiegels erzeugte. Die Leydener Flasche wurde beständig geladen und entlud sich je bei einer bestimmten Ladung zwischen zwei einander gegenüberstehenden Kugeln, deren eine mit ihrer inneren Belegung verbunden ist. Die andere war an einem isolirten Metallstabe befestigt, der einen Metallknopf gegenüber einem an der Rotationsaxe des Spiegels befindlichen, ebenfalls mit einem Metallknopf versehenen Arm trug. Die Axe selbst war mit der weiteren Leitung zu den Kugelpaaren verbunden. Nur wenn die beiden Knöpfe einander gegenüberstanden, erfolgte die Entladung bei einer bestimmten Stellung des Spiegels, bei der man gerade die drei Funken zwischen den drei Kugelpaaren erblickte. Der Funken zwischen dem Paar *cd* erschien hierbei

¹⁾ Wheatstone, Phil. Trans. 1835, 2, 583. Pogg. Ann. 34, 464. Bei älteren Versuchen verband Watson (Account of the experiment, London 1748) die Belegungen der Batterie durch zwei Eisendrähte von je 199,3 m Länge mit dem menschlichen Körper. Er versuchte dabei, indess ohne Erfolg, aus der Zwischenzeit zwischen dem Auftreten des Funkens an der inneren Belegung und der Empfindung des Schlages die Geschwindigkeit der Elektrizität zu bestimmen.

gegen die in einer Linie stehenden Funken zwischen ab und ef im Sinne der Rotation des Spiegels etwa um $\frac{1}{2}$ Grad verschoben, er trat später auf, als letztere. Aus der Verschiebung des Funkens cd gegen ab und ef konnte man berechnen, dass die Durchgangszeit der Elektrizität aus den Belegungen bis zum mittleren Kugelpaar $868 \cdot 10^{-9}$ Secunden betrug. Hiernach würde die Elektrizität im Kupferdraht von jeder Belegung aus in einer Secunde 288 000 engl. Meilen (347 072 Kilometer) zurücklegen.

Zugleich erschienen die Funken im Sinne der Rotation des Spiegels etwa auf 24° ausgebreitet, wonach die Zeitdauer der ganzen Entladung $42 \cdot 10^{-6}$ Secunden betrug.

- 408 Andere Versuche sind von Werner Siemens ¹⁾ ausgeführt. Die einen Belegungen AA_1 zweier mit Stanniol belegter und mit Harz überzogener Glimmerplatten wurden isolirt und mit einander metallisch verbunden. Die anderen, durch eine Holtz'sche Maschine zu ladenden Belegungen BB_1 waren bez. durch eine kurze und eine lange Drahtstrecke mit einem bis auf sein Ende in eine Glasröhre eingeschmolzenen, vorn halbkugelförmig abgeschliffenen Platindraht verbunden, der einem berussten, schnell (100 mal in der Secunde) rotirenden Stahlcylinder von 40 mm Durchmesser und 10 mm Seitenhöhe gegenüberstand. Der Cylinder war zur Erde abgeleitet. Wurden die Belegungen AA_1 ebenfalls abgeleitet, so schlugen zwischen dem Platindraht und dem Cylinder nach einander die Entladungsfunken der beiden Glimmercondensatoren über und der Abstand der dadurch verzeichneten Marken maass die Zeitdifferenz der Entladungen direct bis auf ein Milliontel Secunde. — Auch wurden zwei nahe bei einander befindliche, dem Cylinder gegenüberstehende Platindrähte getrennt mit den beiden Belegungen A und A' verbunden, und die Entladung erst bei ruhendem und dann bei rotirendem Cylinder eingeleitet.

Bei geringen Widerständen in der Entladungsbahn und schwachen Ladungen des Condensators bestand die Funkenmarke sowohl auf dem ruhenden wie auf dem rotirenden Cylinder aus einem von einem Hof umgebenen Punkt, bei stärkeren Ladungen aus mehreren, einem Funkenbündel entsprechenden Punkten, deren Mitte genommen wurde. Bei grösseren Widerständen erhielt man eine Reihe von Marken, die einzelnen Partialentladungen (in Folge von Inductionswirkungen) entsprachen.

Wurde als grösserer Widerstand eine nasse Schnur oder eine 30 m lange, 20 mm weite und mit Zinkvitriollösung gefüllte Kautschukröhre angewendet, so erhielt man rings um den Cylinder Funkenmarken; indess war kein Zeitverlust für den Beginn der Entladung wahrzunehmen, so dass jedenfalls auch im schlecht leitenden Wasser die Geschwindigkeit

¹⁾ W. Siemens, Pogg. Ann. 157, 309, 1876; Berl. Monatsber. 6. Dec. 1875, S. 774; vgl. auch Pogg. Ann. 66, 444, 1845.

des Fortschreitens der Elektricität grösser als 800 geogr. Meilen in der Secunde ist.

Die Versuche an eisernen Telegraphenleitungen ergaben eine Geschwindigkeit von etwa 30 000 bis 35 000 geogr. Meilen in der Secunde; indess waren die Resultate nicht ganz befriedigend. Sie können nicht von der Ladungszeit der Drähte bedingt sein, wie Vergleichen mit der relativ kleineren Ladungszeit einer Reihe ruhender Condensatoren von grosser Capacität zeigten.

In anderer Art sind derartige Versuche auch von Felici¹⁾ ange- 409 stellt worden.

Die Versilberung einer 240mal in der Secunde rotirenden Glasscheibe ist nahe der Peripherie in 360 äquidistanten radialen Strichen entfernt. Diese Striche werden durch ein Mikroskop beobachtet. Schlägt ein Funken vor denselben über; so erscheinen die Lichtfelder verbreitert. Aus dieser scheinbaren Verbreitung lässt sich entnehmen, dass der Funken oft eine kürzere Zeit andauert, als eine Milliontel Secunde. Diese Zeitdauer wächst mit der Oberfläche der Batterie.

Bei fernerer Versuchen wurde das Gesichtsfeld des Mikroskops durch ein senkrecht zu den Strichen stehendes Glimmerblatt halbiert. Vor den beiden entsprechenden Hälften der Striche wurde je ein Kugelpaar aufgestellt, von denen das eine durch 250 m Draht von beiden Belegungen der Batterie getrennt war, das andere sich dicht an der einen Belegung befand. Ein drittes Kugelpaar befand sich an der anderen Belegung. Indess verschob sich bei einer Funkenentladung die eine Hälfte der Striche gegen die andere nicht deutlich, was etwa auf eine geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit hätte schliessen lassen. Wurde aber durch den Hauptstrom der Batterie in einer benachbarten Leitung ein Nebenstrom inducirt (s. w. u.) und wurden in den Kreis des letzteren verschiedene Drahtlängen eingeschaltet, und die eine Hälfte der Striche durch einen Funken im Hauptstrome, die andere durch einen Funken im Nebenstrome erleuchtet, so erschien der Funken in letzterem um so später, je weiter die Funkenstelle von der durch den Hauptstrom inducirten Stelle entfernt war. Danach konnte die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Elektricität im Kupferdraht nicht weniger als 484 704, im Eisendraht nicht weniger als 311 040 km in der Secunde sein. Genauere Versuche ergaben 250 000 km. — Bei allen diesen Versuchen können noch die oscillirenden Entladungen der Batterie einen Einfluss haben, so dass die Resultate nicht sehr maassgebend sind.

Einwurfsfreie Beobachtungen haben für die wahre Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität etwa 300 000 km ergeben. Wir werden dieselben erst später nach Betrachtung der Inductionerscheinungen und elektrischen Oscillationen, sowie der elektrischen Einheiten behandeln können.

¹⁾ Felici, Cimento 15, 339, 1862; Cimento 17, 28; Ann. de. Chim. [8] 69, 248, 1860.

II. Bestimmung des Leitungswiderstandes.

1. Widerstandseinheiten und Rheostaten.

410 Wir wenden uns jetzt zur Bestimmung des Leitungswiderstandes der vom Strome durchflossenen Leiter und zu derjenigen der elektromotorischen Kraft.

Im Allgemeinen beruht die Bestimmung des Widerstandes auf dem Verfahren, dass man denselben auf irgend eine Weise mit dem Widerstande eines Körpers vergleicht, welchen man als Einheit festgestellt hat.

Zunächst wurden rein empirische Einheiten des Widerstandes aufgestellt. Sie mussten die Bedingung erfüllen, dass sie sich mit der Zeit nicht veränderten, bzw. jeder Zeit in ihrem ursprünglichen Werthe wiederhergestellt werden konnten¹⁾.

¹⁾ Jacobi hatte vorgeschlagen, den Widerstand eines Kupferdrahtes von 1 m Länge und 1 mm Durchmesser gleich Eins zu setzen. Der spezifische Widerstand des Kupfers fällt aber bei verschiedenen Graden der Härte und Reinheit äusserst verschieden aus. W. Thomson (Phil. Mag. [4] 15, 472, 1858) beobachtete z. B. bei verschiedenen Kupferdrähten und Blechen, die wahrscheinlich mehr oder weniger oxydulhaltig waren, spezifische Widerstände, die sich im Verhältniss von 7,6 zu 22,3 änderten. Deshalb hat Jacobi (Compt. rend. 33, 277, 1851) Kupferdrähte, deren Widerstände mit dem eines von ihm benutzten Kupferdrahtes verglichen waren, als Vergleichungsmaasse an verschiedene Physiker gesendet. Wegen der grossen Willkürlichkeit dieses Maasses hat dasselbe indess keinen Eingang gefunden. [Die Jacobi'sche Einheit ist etwa gleich 0,586 der Siemens'schen Quecksilbereinheit (Zusammengestellt aus den Angaben von Schröder van der Kolk, Pogg. Ann. 110, 468, 1860, und Dehms, Pogg. Ann. 136, 403, 1869).] Auch zeigen die verschiedenen Copien der Jacobi'schen Einheit verschiedene Werthe, namentlich nach längerem Gebrauche. — Langsdorff (Ann. d. Chem. u. Pharm. 85, 155, 1853) hat ferner nachgewiesen, dass chemisch reines geschmolzenes Silber, wenn es in Form eines Stiftes gegossen wird, beim Ausziehen durch Ziehheisen Drähte von nahezu gleichem Widerstande liefern kann. Die Drähte müssen dabei vor jedem neuen Ziehen öfters ausgeglüht werden. Nach dem letzten Ziehen, welches zweimal durch dasselbe Loch stattfinden soll, wird der Draht noch drei- bis viermal geglüht und durch recht gleichmässiges Eintauchen in kaltes Wasser abgelöscht. Ein solcher Draht hat das spezifische Gewicht 10,429 und das Maximum des Leitungsvermögens des Silbers und zugleich das beste Leitungsvermögen unter allen bisher untersuchten Stoffen.

Bis in die letzteren Jahre wurde hierzu die allen Anforderungen genügende Siemens'sche Quecksilbereinheit benutzt, welche gleich ist dem Widerstande einer Säule von chemisch reinem Quecksilber von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt bei der Temperatur 0° C. Dieselbe wird abgekürzt als S. E. oder Q. E. bezeichnet.

In neuerer Zeit ist an Stelle derselben indess nach den Beschlüssen 411 des Congresses der Elektriker in Paris in dem Jahre 1881 eine auf elektromagnetischen Principien beruhende Einheit aufgestellt worden.

Als Widerstandseinheit ist danach bisher das gesetzliche (legale) Ohm angenommen worden, dessen Widerstand gleich dem einer Quecksilbersäule von 106 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0° C. ist.

Nach mannigfachen, sehr exacten Versuchen von verschiedenen Seiten 412 sollte die Länge dieser Quecksilbersäule im Mittel etwa gleich 106,28 cm sein. Deshalb ist neuerdings der Werth des Ohm auf einen diesem Werth sehr nahe liegenden, 106,3, abgerundet worden. Da die Ausmessung des Querschnittes eines Rohres auf Schwierigkeiten stösst, hat man vorgezogen, statt der Angaben des Querschnittes das Gewicht des Quecksilbers zu bestimmen, welches die betreffende Glasröhre anfüllt.

Als „Ohm“ gilt danach der elektrische Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem Querschnitt 106,3 cm und deren Masse 14,452 gr beträgt¹⁾.

Das Wort Ohm wird abgekürzt mit O (früher Ω) bezeichnet.

Die Herstellung von Normalwiderständen in Ohm stimmt vollständig 413 mit der schon früher von W. Siemens mit äusserster Umsicht und Sorgfalt ausgeführten Herstellung seiner empirischen Normaleinheit, bzw. von Widerständen, welche in einem bestimmten Verhältnisse zu derselben stehen. Zunächst muss man genau die Dimensionen der hierzu verwendeten, mit Quecksilber zu füllenden Glasröhren kennen²⁾.

Wenn sich auch hiernach ein so behandelter Silberdraht von gegebenen Dimensionen (1 m Länge, 1 mm Querschnitt) als empirische Einheit der Widerstände empfehlen würde, ist es doch bedenklich, ihn dazu ohne Weiteres anzuwenden, da jedenfalls geringe Änderungen in der Härte u. s. f. Unterschiede in der Leitfähigkeit hervorrufen könnten.

Schon früher (Marié Davy, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 9, 410, 1843) ist der Widerstand einer Quecksilbersäule von bestimmten Dimensionen als empirische Widerstandseinheit vorgeschlagen worden. Dieselbe hat indess doch erst allgemeinen Eingang gefunden, nachdem Werner Siemens (Pogg. Ann. 110, 1, 1860) diese Einheit wirklich hergestellt hat und durch sorgfältige, theils von ihm persönlich, theils unter seinem Einflusse angestellte Versuche bewiesen ist, dass sie jederzeit in vollkommener Schärfe zu reproduciren ist.

¹⁾ Definition der physikalisch-technischen Reichsanstalt 1892.

²⁾ Dehms, Brix Zeitschr. XV, 1868 (Dissertation); Pogg. Ann. 136, 260, 373, 1869. Siemens und Rob. Sabine, Pogg. Ann. 27, 327 u. 461, 1863; Phil. Mag. 25, 161, 1860.

Ihre Länge lässt sich bestimmen, wenn man sie horizontal und parallel neben ein horizontal gelegtes Kathetometer hinlegt, was mit Hilfe der Libelle und des Fadenkreuzes des Fernrohres am Kathetometer ausgeführt werden kann. Man visirt wiederholt auf die genau eben geschliffenen Enden der Röhren, indem man sie dabei um ihre Axe dreht. Die Temperaturen des Kathetometers und der Röhren sind dabei wohl zu beachten; auch ist das Kathetometer mit einem Normalmetermaassstabe zu vergleichen ¹⁾.

Die Röhren werden in der üblichen Weise durch Verschieben eines Quecksilberfadens calibriert, wobei darauf zu achten ist, dass die geringsten Unreinigkeiten die Berührung des Quecksilbers mit dem Glase beeinträchtigen und dadurch die Länge des Quecksilberfadens geändert werden kann.

Der mittlere Querschnitt der Röhren, bzw. die Menge des sie erfüllenden Quecksilbers wird durch Füllen mit Quecksilber ermittelt. Werden die Röhren ohne Weiteres, z. B. durch Einfließen mit Quecksilber erfüllt, so ist die Menge desselben kleiner, als wenn dieselben erst auf ihrer Oberfläche mit einer Spur von Fett überzogen werden. Das Quecksilber legt sich also nicht genau an die Seitenfläche der reinen Röhren an. Deshalb ist die neue Definition §. 412 gewählt worden. Will man die Röhren ohne Fettschicht völlig erfüllen, so muss man sie jedenfalls erst erhitzen, sodann mit dem unteren Ende in das Quecksilber einsenken, dasselbe vermittelt einer Luftpumpe bis über das obere Ende der Röhre hinaufsaugen, das untere Ende mittelst einer durch eine Stahlfassung anzudrückenden Glasplatte verschliessen, sodann das obere Ende des Rohres von der Luftpumpe lösen und ebenso verschliessen. Man bestimmt die Temperatur, lässt das Quecksilber aus dem Rohre in ein Gefäss auslaufen, entfernt alle Tropfen durch Klopfen und durch Einblasen von Luft in das obere Ende des Rohres mittelst eines Kautschukballes und wägt das Quecksilber nach der Borda'schen Methode

¹⁾ Eine andere Methode wendet Dehms (l. c.) an, indem er auf einen mit einem Normalmaassstabe verglichenen Meterstab die Glasröhre mittelst Kautschukringen festdrückt. Vermittelst eines an den Maassstab angeschraubten Bügels wird durch eine Schraube gegen das Ende des Maassstabes eine Messingplatte gedrückt, gegen die auch das eine Ende der Glasröhre angepresst wird. Auch gegen das andere Ende des Maassstabes ist vermittelt eines an denselben angeschraubten Bügels eine Messingplatte geschraubt, indess wird zwischen dieselbe und den Maassstab ein Platindraht gelegt. Vor dem Glasrohr ist genau anliegend an sein Ende vermittelt zweier an dem Bügel befestigter Federn ein zweiter Platindraht ausgespannt; beide Platindrähte sind in den Schliessungskreis einer Säule eingefügt, der zugleich ein Galvanometer und einen elektromagnetischen Wecker enthält. Der Maassstab mit dem Glasrohr wird nun in ein Wasserbad gelegt und dasselbe so lange erwärmt, bis gerade der Platindraht an dem Rohr die Messingplatte berührt, also ein Strom angezeigt wird. Dann sind bei der betreffenden Temperatur Röhre und Maassstab gleich lang. Aus den Ausdehnungscoefficienten des für eine bestimmte Temperatur geachteten Maassstabes und des Glasrohres kann man die absolute Länge des letzteren für jede Temperatur bestimmen.

mit Berücksichtigung des Gewichtsverlustes in der Luft. Da das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° gegen das des Wassers von $4,1^{\circ}$ gleich 15,59593 bekannt ist, so lässt sich sein Volumen, also auch der mittlere Querschnitt des Rohres bestimmen ¹⁾.

Die Normalröhren werden vermittelt Kautschukstöpsel in weitere Glasgefässe mit seitlichen Tubulis eingefügt, sodann mit diesen sorgfältig mit chemisch reinem Quecksilber gefüllt und durch frisch amalgamirte Bügel von (6 mm) dickem Kupferdraht in die Leitungen zur Vergleichung von Widerstandsetalons eingefügt.

Sicherer fügt man die abgerundeten Enden der Normalröhre in zwei 414 horizontale Tubuli zweier Glasflaschen *B* und *A*, Fig. 143, ein. Man schliesst das eine Glasgefäss *B* durch einen oben mit einer angeschmolzenen

Fig. 143.

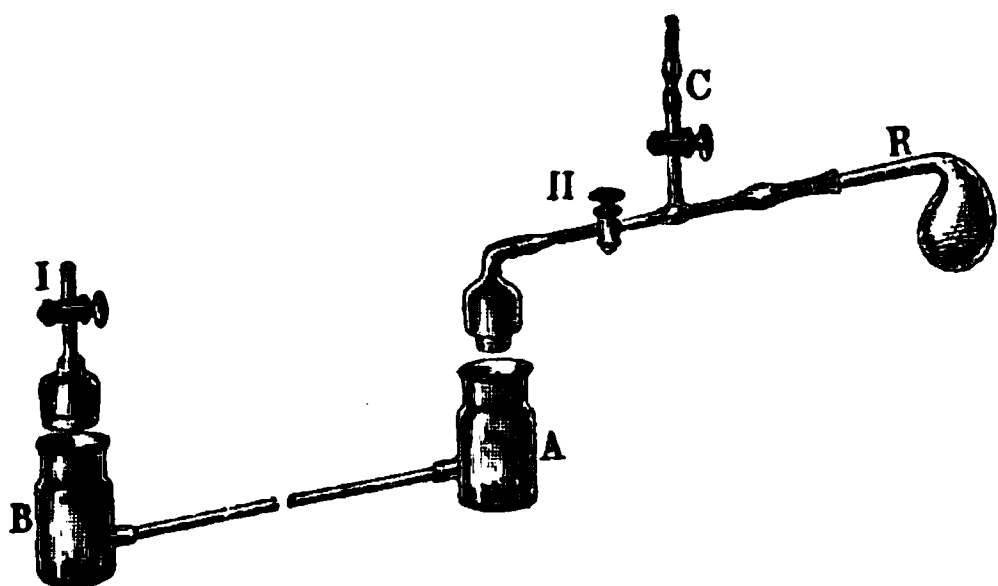


Fig. 144.



Glasröhre versehenen Stöpsel. In letzterer ist ein Hahn. Auf dem anderen Glasge-

fässe *A* befindet sich ein eben solcher Stöpsel, in dessen seitlich schräg nach oben gebogene Glasröhre der Hals einer tubulierten Retorte *R*, Fig. 143, eingeschliffen ist. Die Glasröhre ist mit einem seitlichen Ansatzrohr *C* mit Hahn versehen, welches nach unten gebogen und daselbst mit einer angeschmolzenen Glaskugel versehen ist, von deren oberem Theile ein weiteres Rohr zur Quecksilberluftpumpe führt. In die Retorte wird chemisch reines (durch Destillation von Quecksilberoxyd erhaltenes und durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, Trocknen und wiederholtes Destilliren im Vacuum gereinigtes) Quecksilber gegossen. Der Hahn *I* wird zuerst geschlossen, *II* und *C* geöffnet, die Luft im ganzen Apparate so weit wie irgend möglich wiederholt unter schwachem Erwärmen der Normalröhre evacuirt und die Hähne *I* und *II* geschlossen. Dann wird das Quecksilber unter beständigem Auspumpen in der Retorte gerade zum Sieden gebracht und erkalten gelassen. Dies wird mehrere Male wiederholt. Darauf wird

¹⁾ Soll noch grössere Genauigkeit erzielt werden, so kann man das Rohr durch Verschieben eines Quecksilberfadens calibrieren und dann nach Bestimmung seines Rauminhaltes unter der Annahme, dass derselbe aus abgestumpften Kegeln zusammengesetzt ist, seinen Widerstand in Normaleinheiten nach den Formeln des §. 362 berechnen.

Hahn *C* geschlossen, *II* geöffnet, das Quecksilber durch Drehen der Retorte in den Apparat eingeführt, *I* und *II* geschlossen, der Widerstandsapparat von der Retorte abgenommen und die Hähne möglichst gleichzeitig geöffnet. Beim Gebrauche werden in die Gefässe *A* und *B* amalgamirte Kupfer- oder Platinplatten, Fig. 144, eingesetzt, aber sogleich nach der Messung wieder entfernt¹⁾.

Da man den Querschnitt des Quecksilbers in den Glasgefässen als unendlich gross gegen die als Elektroden dienenden Endflächen des Quecksilbers im Glasrohre ansehen kann, so ist der Widerstand desselben, der Ausbreitungswiderstand in den Gefässen zu bestimmen. Dieser Widerstand addirt sich zu dem des Rohres selbst. Er ist nach Maxwell²⁾ gleich dem Widerstand einer Quecksilbersäule vom Querschnitte der Röhre und einer Länge gleich 0,82 (von 0,785 bis zu 0,849); richtiger in weiterer Annäherung nach Lord Rayleigh³⁾ bis zu 0,8212 ihres Radius. Nach Versuchen von Schrader⁴⁾ im Laboratorium von F. Kohlrausch beträgt dieser Werth 0,805 vom Radius.

- 415 Der Widerstand der Normalröhren wird zuerst mit dem von spiralförmig gewundenen und mit Quecksilber gefüllten Glasröhren, Fig. 145, nach der später zu erwähnenden Siemens'schen Brückenmethode ver-

Fig. 145.

glichen. Man combinirt eine oder mehrere dieser Röhren so, dass ihr Gesamtwiderstand nicht zu sehr von dem der ersteren differirt, da die Genauigkeit der Bestimmung hiervon abhängt. Die Röhren werden durch dicke, unten amalgamirte Kupferbügel verbunden, die jedesmal, um Verunreinigung des Quecksilbers mit Kupfer zu vermeiden, wodurch der Widerstand desselben abnimmt, vor dem Einlegen an den amalgamirten Stellen sorgfältig abgewischt werden. Die Spiralaröhren und Normalröhren liegen in einem Wasserbade. Um den Einfluss des fast zu vernachlässigenden Widerstandes der Kupferbügel (für 1 m des

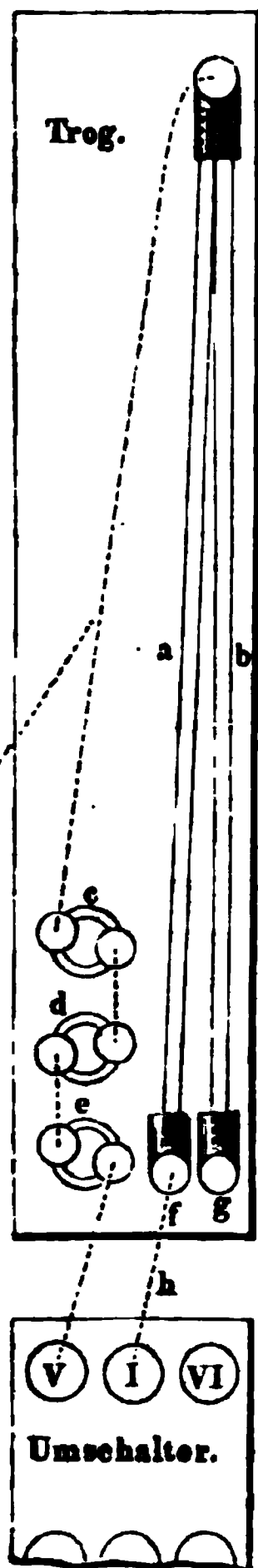
Kupferdrahtes ist derselbe kleiner als 0,001 Quecksilbereinheit) zu vermeiden, kann man auch auf der anderen Seite entsprechende Längen von dickem Kupferdraht einschalten. Fig. 146 giebt eine Skizze, in

¹⁾ G. Wiedemann, Bestimmung des Ohm. Abh. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Phys. Cl. 1884, Abh. III; Wied. Ann. 42, 227, 425, 1891.

²⁾ Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, 2. ed., 1, 397. — ³⁾ Lord Rayleigh, London, Math. Soc. Proc. 7, 74, 1875/76. — ⁴⁾ W. Schrader, Wied. Ann. 44, 222, 1891 (während des Druckes eingefügt).

Welcher Art die Verbindung zweier Normalröhren *a* und *b* mit drei Spiralaröhren *c*, *d*, *e* bei der Vergleichung der Widerstände hergestellt wird.

Fig. 146.



Je nachdem der Draht *h* in den Napf *f* oder *g* eingelegt wird, ist die eine oder andere der Normalröhren den Spiralen *cde* gegenübergestellt.

Die bei verschiedenen Combinationen der Spiralaröhren angestellten Vergleichen der Normalröhren differiren um weniger als 0,03 Tausendstel.

Bei Quecksilbernormalwiderständen ist zweckmässig jedesmal noch nicht benutztes Quecksilber zu nehmen. Die fortschreitende Amalgamirung der Zuleitungsdrähte von Kupfer hat einen kleinen Einfluss auf ihre Widerstände. Zwei Drähte wurden dazu in knapp passende Glasröhren gekittet und ihre Endflächen mit Quecksilber überdeckt. Sie wurden mit denselben zu verschiedenen Zeiten zusammengepresst und der Widerstand untersucht. Derselbe änderte sich in einem Jahre etwa nur um $\frac{1}{2}$ Proc., also um 4×10^{-7} Ohm; bei Zinndrähten vermehrte sich der Widerstand schon in 14 Tagen um 4 Proc.¹⁾

Für weiteren Gebrauch werden besondere Widerstandsnormalen von Draht angefertigt. Man bedient sich dazu am besten einzelner Metalllegirungen, deren Leitungsfähigkeit durch Verminderung der Härte bei wiederholten Temperaturwechseln, sowie bei jedesmaliger Erhöhung der Temperatur sich viel weniger ändert, als die der reinen Metalle. Zweckmässig wählt man Neusilberdrähte, deren Leitungsfähigkeit von 0 bis 100° etwa nur um 4 Proc. abnimmt. Besser werden noch Drähte von Patentnickel, deren Temperaturcoefficient nur 0,0002, oder von Mangankupfer, wo er nur 0,00004 beträgt.

Diese Widerstände sind sehr constant. So haben sich nach Klemenčič²⁾ die Widerstände zweier Patentnickeldrähte und eines Platiniridiumdrahtes bei Vergleichung mit einem Quecksilberwiderstande in drei Jahren fast gleich und sehr wenig geändert und scheinen auf einen constanten Zustand gekommen zu sein, während Neusilberdrähte fortwährend noch Veränderungen zeigen, die in einer Zunahme des Widerstandes bestehen und viel grösser sind, als bei ersteren.

¹⁾ Klemenčič, Wien. Ber. [2] 99, 780, 1890; Bibl. 15, 425. — ²⁾ Klemenčič, l. c.

- 416** Die Anordnung dieser Drähte zu Widerstandseinheiten erfolgt für das Ohmsystem in gleicher Weise, wie durch W. Siemens für seine empirische Einheit.

Frühere Normalen dieser Art von W. Siemens, welche auch jetzt noch häufig in Sammlungen zu finden sind, hatten folgende Einrichtung: In eine runde Holzbüchse, deren Deckel und Boden von einem 10 mm weiten Loche, Fig. 147, durchbrochen sind, ist ein doppelt übersponnener, gut lackirter Neusilberdraht von 0,9 mm Durchmesser, 1,7 g Gewicht und etwa 2,7 m Länge in einer doppelt gewundenen Spirale eingelegt. In die Büchse sind zwei viereckige Messingstäbe *a* und *b* eingelassen, die auf der einen Seite dicke amalgamirte Kupferdrähte zum Einsenken in Quecksilbernäpfe, auf der anderen Klemmschrauben zum Befestigen starker Leitungsdrähte tragen. Mittelst angeschraubter Messingplatten

Fig. 147.

werden die Enden des Neusilberdrahtes gegen die Messingstäbe gegengeklemmt. Das eine Ende wird sogleich verlöthet. Sodann wird der Draht in dem Apparate zur Widerstandsmessung einer genau justirten Normalröhre oder Spiralaröhre gegenübergestellt und sein Widerstand bestimmt. Man berechnet dann, wie viel man etwa seine Länge verändern muss, damit sein Widerstand dem Normalmaasse bei 20°C. gleich ist, wobei die Aenderung des Widerstandes des Neusilbers mit der Temperaturerhöhung (0,0004 für 1°) berücksichtigt wird. Hiernach wird das noch freie Ende des Drahtes in seiner Klemmung vor- und zurückgezogen, bis der Widerstand der Copie dem der Normalröhre genau gleich ist. Darauf wird auch das bisher freie Ende des Neusilberdrahtes festgelöthet. Die Copie wird nun noch einmal mit dem Normalmaasse verglichen und, wenn sie sich bei der Löthung verändert haben sollte, bis zu einer Temperatur erwärmt oder abgekühlt, bei der ihr Widerstand dem des Normalmaasses gleich ist. Die betreffende Temperatur wird durch ein in die Büchse eingestecktes Thermometer abgelesen und auf der Büchse bemerkt.

Die neueren Normalen erhalten die Form Fig. 148. Die Draht- 417
spirale hängt an einem Ebonitdeckel, der an einer Messingplatte befestigt

Fig. 148.

ist, die den Deckel eines Messingcylinders bildet. Letztere lässt sich
eventuell mit einer nicht leitenden Flüssigkeit, sorgfältig getrocknetem

Fig. 149.

Paraffinöl, Benzol oder Petroleum füllen, deren Temperatur mit einem
durch ein Loch im Deckel gesteckten Thermometer bestimmt ist.

Die englischen Etalons, Fig. 149 (a. v. S.), besitzen statt der Röhre der Siemens'schen Etalons einen doppelwandigen, luftdicht geschlossenen Hohlzylinder, in welchen die den Widerstand darstellenden Drähte eingelegt werden und aus dem die an ihre Enden gelötheten dicken Kupferdrähte isolirt hervorragen. Der die Drähte enthaltende Raum ist mit Paraffin ausgegossen. Hierfür wäre sehr viel zweckmässiger Paraffinöl zu verwenden, da sich im Paraffin beim Einlegen des Etalons in eine Flüssigkeit von bestimmter Temperatur die letztere nur sehr langsam bis zum Drahte hin ausgleicht¹⁾.

Auch für 2, 5, 10 Ohm und mehr werden solche Widerstandseinheiten in ganz ähnlicher Weise angefertigt.

Es bietet oft einige Schwierigkeit, Widerstände genau zu justiren. Man kann sie dann etwas zu gross nehmen und einen Nebenschluss von viel höherem Widerstande zu einem Theile desselben, z. B. an einem dem einen Ende zunächst liegenden Theile anbringen²⁾.

- 418 Will man verschiedene, in diesen Einheiten gemessene Widerstände in die Schliessungen aufnehmen, so dienen dazu die sogenannten Rheo-

Fig. 150.

staten; zunächst als praktischstes Instrument der Stöpselrheostat von W. Siemens.

An einer Hartgummiplatte, Fig. 150, werden Drahtrollen, deren Widerstände sich wie 0,1 : 0,2 : 0,2 : 0,5 — 1 : 2 : 5 : 10 Ohm u. s. f. verhalten, befestigt, und mit denselben als Deckel in einen Holzkasten eingehängt, in welchen

durch ein seitliches Loch ein Thermometer geschoben werden kann. Die Rollen bestehen aus zwei gleichen, parallel neben einander gewundenen übersponnenen Drähten, die an dem einen Ende mit einander verlöthet sind, so dass der Strom beide Hälften im entgegengesetzten Sinne durchläuft und Inductionsströme sowie magnetische Wirkungen nach aussen vermieden sind. Das eine Ende der Spirale 1, sowie eine

¹⁾ Aehnlich sind die Normalwiderstände von Carpentier, *Centr. bl. f. Elektrotechn.* 12, 69, 1889; *Beibl.* 13, 961. — ²⁾ Lord Rayleigh, *Phil. Trans.* 1882 [2], p. 679; dann auch Silvanus Thompson, *Phil. Mag.* [5] 17, 285, 1884; *Beibl.* 9, 43 und Uppenborn, *Ber. d. elektrotechn. Versuchstation, München* 4, 1887; *Beibl.* 11, 586. — Um den Einfluss der Temperatur zu compensiren, verbindet G. Forbes (*Zeitschr. f. Instrumentenkunde* 4, 392, 1884; *Beibl.* 9, 42) z. B. einen Kupferdraht mit einem Kohlenstabe, dessen Widerstand mit der Temperaturerhöhung abnimmt, während der des ersteren zunimmt. Die Längen müssen entsprechend gewählt werden.

Klemmschraube k wird mit dem 1 cm starken und vergoldeten Messingblech a , das andere Ende der Spirale 0,1, sowie das eine Ende der Spirale 0,2 mit dem Messingblech b , das andere Ende dieser Spirale, sowie das eine Ende der Spirale 3 mit dem Messingblech c verbunden u. s. f. Das letzte Blech ist wieder mit einer Klemmschraube k_1 verbunden. Die Messingbleche $a, b, c \dots$ haben an ihren gegenüberstehenden Seiten correspondirende, halbkreisförmige, nicht lackirte und am besten vergoldete Ausschnitte, in welche eingeschliffene messingene und vergoldete Stöpsel Z mit Hartgummigriffen mit starker Reibung eingesetzt werden können. Verbindet man die Klemmschrauben k und k_1 mit den Leitungsdrähten der Säule, so kann man durch Einsetzen der Stöpsel den Strom entweder durch die starken Messingplatten direct von k nach k_1 leiten, oder durch eine oder mehrere der Spiralen.

Da bei dieser Art der Wickelung die Selbstinduction der Spiralen noch nicht ganz vermieden ist, wickelt Chaperon ¹⁾ dieselben aus in abwechselnd entgegengesetzter Richtung gewundenen, genau gleich dicken Schichten von sehr dünnem (0,04 cm dickem Neusilber-) Draht.

Ayrton und Mather ²⁾ falten hierzu ein dünnes, 6 m langes, 4 cm breites Platinoidband unter Zwischenlegung eines dünnen Seidenbandes in der Mitte zusammen, umwinden es mit einem dünnen Bande und wickeln es auf.

Derartige Rheostaten sind von gleicher Construction für grosse und kleine Widerstandsscalen eingerichtet.

Bei dieser Einrichtung ist die Schliessung durch die eingesetzten Zapfen recht sicher zu bewirken. Bei gutem Einschleifen und sorgfältiger Reinigung beträgt der durch einen Stöpsel eingeführte Widerstand nur etwa 0, 0,2 SE oder weniger ³⁾. — Will man die Schliessung noch besser herstellen, so kann man die Messingplatten $a, b, c \dots$ durch Quecksilbernäpfe ersetzen, in welche die Enden der Drähte der Spiralen hineintreten, und deren Verbindung durch Bügel von dickem Kupferdraht mit amalgamirten Enden bewerkstelligen ⁴⁾.

¹⁾ Chaperon, Compt. rend. 108, 799, 1889; Beibl. 13, 390. — ²⁾ Ayrton und Mather, Electrician 27, 254, 1891; Beibl. 15, 653. — ³⁾ Dorn, Wied. Ann. 22, 565, 1884. — ⁴⁾ Bei den Stöpselrheostaten von Siemens und Halske sind von den einzelnen Messingklötzen Kupferdrähte nach unten geführt, mit deren unteren Enden je die Drahtenden der auf einander folgenden Rollen verbunden sind. Ist der Widerstand der Kupferdrähte k , der der Rollen $r_1, r_2 \dots$, so ist beim Ziehen von n Stöpseln der in den Schliessungskreis eingeschaltete Widerstand $2k + r_1 + r_2 + \dots + r_n$. Die Widerstände sind also nicht denen der eingefügten Rollen proportional (vergl. Dorn, Wied. Ann. 22, 558, 1884). Eine Methode der Calibrirung bei dieser Einrichtung siehe Chwolson, Wied. Ann. 24, 45, 1885. Zweckmässiger würde man die Drahtenden der Rollen oben enden lassen und sie direct mit den Messingklötzen verbinden. — Der schon wiederholt erwähnte Mangel des Hartgummis zeigt sich auch bei diesen Apparaten. Die Platte, an der die Spiralen hängen, wird allmählich matt und reagirt sauer in Folge der Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure. Sie ist deshalb recht stark zu lackiren und nöthigenfalls mit Magnesia usta und Wasser abzureiben.

- 419 Statt der angeführten Eintheilung der Rheostatenwiderstände nach der den Gewichtssätzen entnommenen Regel werden von Siemens und Halske¹⁾ auch sogenannte Decadenwiderstände angefertigt.

Der ganz wie der §. 418 beschriebene eingerichtete Rheostat enthält zwischen den Metallklötzen 10 gleiche Rollen von 0,1 oder 1 oder 10 Einheiten. Der erste Metallklotz und eine zwischen den zwei parallelen Klotzreihen liegende Metallschiene sind mit Klemmschrauben verbunden. Durch Stöpselung zwischen den einzelnen Klötzen und der hierzu vorgelagerten Metallschiene können 1 bis 10 der Rollen in den Stromkreis eingeführt werden. Der Widerstand der also nur durch einen Stöpsel herzustellenden Verbindungen ist dann eine, bei genügender Grösse des Stöpsels nur kleine, wenig veränderliche Grösse.

- 420 Zur Herstellung sehr grosser, genau bekannter Widerstandsverhältnisse, speciell solcher, welche im Verhältniss von n^4 stehen, wo n eine ganze Zahl ist, kann man, n gleiche Widerstände w , und n gleiche Widerstände W , welche annähernd gleich $n^2 w$, etwa gleich $n^2 w (1 + \delta)$ sind, mit einander combiniren.

Werden die w hinter einander, die W neben einander geschaltet, so erhält man die nahe gleichen Widerstände nw und W/n , wonach sich bei experimenteller Vergleichung $W/n = nw(1 + \delta)$ ergibt, woraus δ zu bestimmen ist. Werden die w neben, die W hinter einander geschaltet, so erhält man die Widerstände w/n und $nW = n^3 w(1 + \delta)$, also ist das Verhältniss beider Combinationen $n^4(1 + \delta)$ u. s. f.

Zur praktischen Ausführung hängt F. Kohlrausch²⁾ in ähnlicher Weise, wie beim Stöpselrheostaten, an eine Hartgummiplatte von 2 cm Dicke in drei Parallelreihen je 10 gleiche Widerstände von je 1, 100 und 10 000 Ohm, deren Enden unten an amalgamirte, aussen lackirte und an ihrer Unterfläche bis auf $\frac{2}{3}$ ihrer Höhe verzinnte Stahlquecksilbernapfe gelöthet sind.

Amalgamirte Kupferbügel von 6 cm Länge und 5,5 mm Durchmesser von je etwa 0,045 Ohm Widerstand vermitteln die Leitungen. Man kann dadurch sehr verschiedene Widerstandsverhältnisse bis zu 1 : 10⁶ herstellen, deren Genauigkeit sich bis auf 0,0,1 controliren lässt.

Vorteilhaft ist, dass hier nur drei Arten von Rollen vorkommen, welche sich also unter sich durch Temperatureinflüsse gleich ändern.

Ferner ist es vorteilhaft, dass für kleine Widerstände die Nebeneinanderschaltung benutzt wird, wobei grössere Massen bei relativ grosser Oberfläche verwendet werden, so dass die Temperatur der Umgebung schneller erreicht, die Erwärmung durch den Strom gegenüber der Benutzung einzelner dickerer Rollen vermindert wird.

¹⁾ Siemens und Halske, Elektrotechn. Zeitschr. 3, 412. — ²⁾ Siehe F. Kohlrausch, Wied. Ann. 31, 600, 1887; vergl. ebendasselbst die Berechnung der Widerstände vom Nebenschluss mit Rücksicht auf die Verbindungsweise durch die Verbindungsstücke.

Für hohe Stromstärken, bei denen sich die Rheostatendrähte allzu 421
sehr erwärmen würden, werden nach Köpsel¹⁾ in der physikalisch-technischen Reichsanstalt die Widerstände aus Messingröhren von 6,5 cm Durchmesser und 1 mm Wandstärke hergestellt, welche mit Wasser gefüllt erhalten oder durchströmt werden und somit auf relativ niedrigen Temperaturen bleiben, während sie ungefüllt ins Glühen kommen würden. Auch Patentnickeldrähte von 3 mm Durchmesser mit doppelter, mit Wachsmasse getränkter Baumwollumspinnung wurden mit Blei umpresst, an den Enden an kupferne Zuleitungsseile gelöthet und daselbst wieder mit Bleirohr umgeben, welches mit dem Umhüllungsrohr verlöthet war. In einem Wasserbottich hielten bifilar gewickelte Spiralen aus diesen Drähten noch einen Strom von 92 Amp., also 13 Amp. pro mm² gut aus.

Man hat auch Drahtspiralen vertical neben einander, sei es in einer 422
oder zwei conaxialen Cylinderflächen, im Kreise herum frei in der Luft ohne Umspinnung mit weiter von einander entfernten Windungen ausgespannt und event. mit einem cylindrischen Drahtnetze zur Sicherung umgeben. Die oberen Enden der Spiralen stehen mit kreisförmig auf einem Brett angeordneten Metallknöpfen in Verbindung, deren erster mit dem einen Ende der Leitung verbunden ist. Um eine in dem Mittelpunkte des Cylinders stehende, mit dem anderen Ende der Leitung verbundene Metallaxe dreht sich ein starker Messingarm, der eine gegen die Knöpfe drückende Metallfeder trägt. Er vermittelt die Einschaltung einer oder mehrerer Spiralen in den Schliessungskreis.

Einen allzu sicheren Contact gewährt diese Art der Verbindung nicht, er genügt aber für viele praktische Zwecke. Indess ist er für genaue Rheostaten nicht verwendbar, ebenso wenig, wie die Verbindung der mit Metallknöpfen verbundenen Enden der neben einander stehenden Spiralen durch metallische Vorreiber, welche sich um den Knopf am einen Ende der Spiralen drehen und gegen den am anderen Ende der benachbarten Spiralen befindlichen Knopf gegenfedern²⁾.

Die Rheostaten müssen graduirt und calibriert werden, also erstens 423
untersucht werden, in welchem Verhältniss die Einheit ihrer Widerstände zu der Normaleinheit, 1 Ohm (bezw. bei den älteren Apparaten 1 S. E.) steht, und zweitens, ob das Verhältniss der Einzelwiderstände unter einander dem auf dem Rheostaten angegebenen völlig entspricht.

Die erste Untersuchung kann nach einer der Methoden zur Bestimmung der Widerstände beliebiger Leiter geschehen, z. B. durch die Wheatstone'sche Brücke, indem man mittelst der mit Klemmschrauben

¹⁾ Köpsel, Verh. d. physik. Ges. zu Berlin 9, 55, 1890; Beibl. 15, 41. —

²⁾ Z. B. bei den früheren Widerstandssäulen von Eisenlohr, siehe Wied. Elektr., 3. Aufl., 1, 433.

versehenen Stöpsel diesen oder jenen Einzelwiderstand mit der Normal-einheit vergleicht (s. das folgende Capitel). Für die Vergleichung der Einzelwiderstände des Rheostaten unter einander kann man sich, wenn dieselben in dem Verhältniss 5, 2, 2, 1 u. s. f. stehen, nach F. Kohlrausch¹⁾ einer ganz ähnlichen Methode bedienen, wie bei Calibrirung der Gewichtssätze.

Es seien die Widerstände der einzelnen Rollen mit $1', 1'', 2', 2'', 5...$ bezeichnet. Dann werden durch die Brückenmethode oder das Differentialgalvanometer erst verglichen $1' + 2' + 2''$ mit 5, dann $2''$ mit $2'$ u. s. f., wobei sich kleine Unterschiede $\alpha, \beta \dots$ ergeben mögen. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} 5' &= 2' + 2'' + 1' + \alpha \\ 2'' &= 2' && + \beta \\ 2' &= 1' + 1'' && + \gamma \\ 1' &= 1'' && + \delta \end{aligned}$$

Endlich sei die Summe dieser Widerstände $5' + 2'' + 2' + 1' = 10 + \varphi$, statt des verlangten 10, wo der Werth φ direct durch Vergleichung mit einem Normalwiderstand gefunden ist. Ferner setze man $\sigma = \frac{1}{10} (\alpha + 2\beta + 4\gamma + 6\delta - \varphi)$, dann wird:

$$\begin{aligned} 5' &= 5 - 5\sigma + \alpha + \beta + 2\gamma + 3\delta \\ 2'' &= 2 - 2\sigma + \beta + \gamma + \delta \\ 2' &= 2 - 2\sigma + \gamma + \delta \\ 1' &= 1 - \sigma + \delta \\ 1'' &= 1 - \sigma. \end{aligned}$$

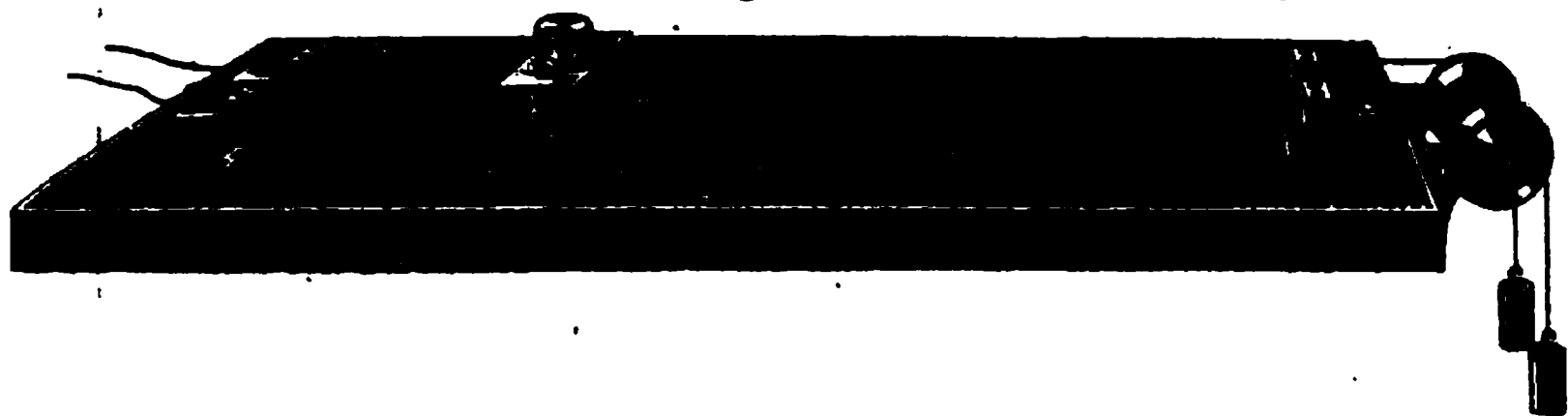
In ganz gleicher Weise werden die grösseren Widerstände graduirt. Man nimmt dabei die Summe aller Widerstände als richtig an, und prüft dieselbe durch einen Normaletalon.

- 424 Während bei den erwähnten Apparaten die Widerstände nur sprungweise um einen aliquoten Theil der Einheit geändert werden können, hat man Rheostaten construirt, welche diese Aenderung continuirlich vorzunehmen gestatten und deshalb als Ergänzung obiger Apparate dienen. Dazu ist zunächst geeignet der Rheochord von Poggendorff²⁾, der in beistehender Figur 151 mit einigen Abänderungen von F. Neumann gezeichnet ist. Zwei Drähte a und b von Platin sind auf einem Brett parallel neben einander ausgespannt. Sie gehen bei c und d bzw. bei e und f über kupferne und vergoldete, mit Klemmschrauben verbundene Lager. An die Lager c und d sind sie durch aufgeschraubte kupferne und vergoldete Platten fest angedrückt. Jenseits der Lager e und f sind seidene Schnüre an die Drähte geknüpft, welche über die Rollen g laufen

¹⁾ Eine Versuchsmethode nach anderen Principien s. auch Förderreuther, Centralbl. f. Elektrotechn. 12, 171, 1889; Beibl. 14, 48. — ²⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 52, 511, 1841.

und Gewichte tragen, die die Drähte gespannt erhalten. Diese Spannung kann auch durch Wirbel, ähnlich wie bei den Claviersaiten, hergestellt werden. Gegen die Lager *e* und *f* werden dann gleichfalls von oben kupferne Platten geschraubt, um die Drähte an sie anzudrücken. Unter den Drähten ist ihnen parallel ein der Länge nach aufgeschlitztes,

Fig. 151.



in Millimeter getheiltes Lineal von Messing *hi* angebracht, welches indess die Lager nicht berühren darf. Auf dem Lineal bewegt sich ein Schieber *k*. Dieser trägt nach der von Neumann angegebenen Einrichtung ein viereckiges Kästchen von Eisenblech, dessen nach den Lagern zugekehrte Seiten aus parallelen Scheiben von Glas oder Elfenbein gebildet sind. Die Drähte *a* und *b* werden durch kleine, sie gerade nur hindurchlassende Löcher in diesen Scheiben hindurchgezogen und der Kasten mit Quecksilber gefüllt. Nach E. du Bois - Reymond ¹⁾ nimmt man dafür besser zwei mit einander metallisch verbundene und auf dem Schieber befestigte parallele, vorn abgerundete, mit Quecksilber gefüllte Eisenröhren, welche daselbst kleine Löcher zum Durchgang der Drähte haben, die auf der entgegengesetzten Seite durch Korke hindurchgehen. Verbindet man die Klemmschrauben an *c* und *d* mit den Leitungsdrähten der Säule, so fließt der Strom durch den Draht *a*, das Quecksilber im Kasten *k* oder die Eisenröhren und den Draht *b*. Durch Verschieben des Kastens *k* oder der Eisenröhren kann man die Länge der in den Stromkreis eingeschalteten Drähte *a* und *b* verändern und ihre Länge jedesmal durch einen am Schieber *k* angebrachten Nonius an dem getheilten Lineal *hi* ablesen.

Genügt der Widerstand dieser Rheostaten nicht, so kann man sie 425 hinter einander mit einem Stöpselrheostaten in die Schliessung einfügen. Man kann auch, wie bei älteren Apparaten von Poggendorff und einem späteren von E. du Bois - Reymond, die Platindrähte des beschriebenen Rheochords an den Messingklötzen Fig. 152 (a. f. S.) befestigen, von denen *s* die Klemmschraube *P* trägt.

Ueber den Drähten befindet sich eine dieselben schützende Holzleiste. Neben den ersten Drähten sind weitere, im Widerstandsverhältniss 1:2:2:5:10 u. s. f. zwischen den Metallklötzen 2 bis 6 ausgespannt,

¹⁾ E. du Bois-Reymond, Abh. d. Berliner Akad. 1862, S. 123.

welche, wie bei den Stöpselrheostaten, durch Stöpsel mit einander verbunden werden können¹⁾.

Fig. 152.



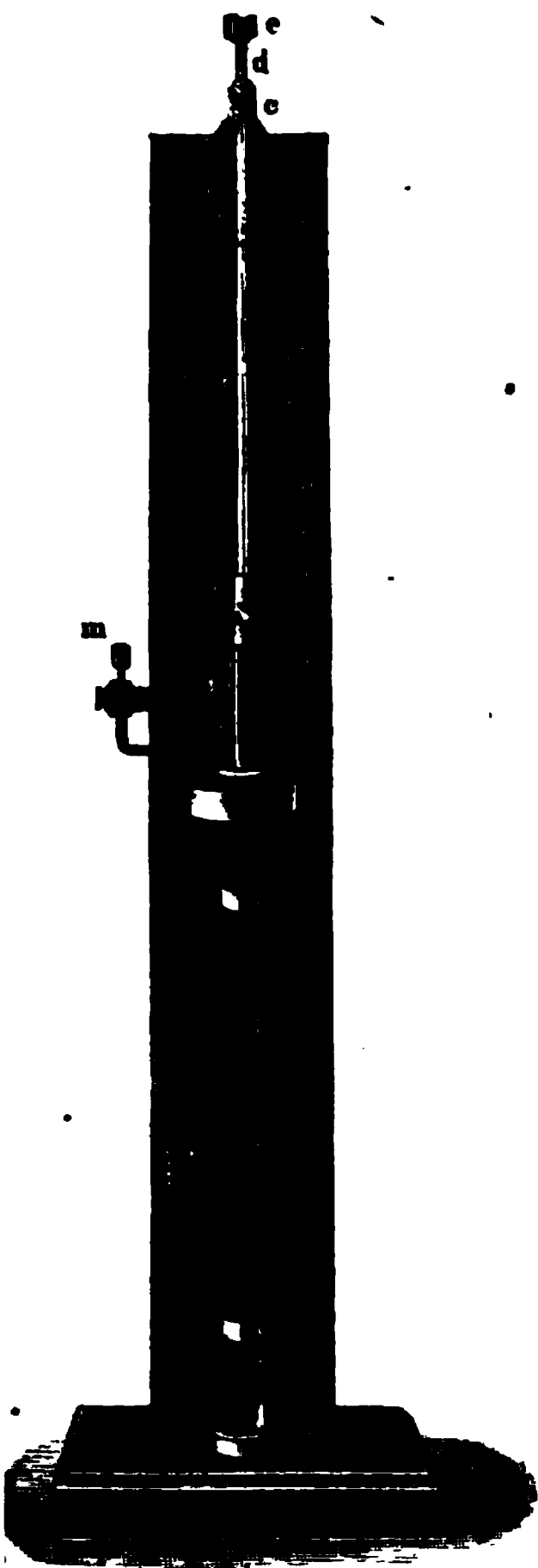
- 426 Zur Graduirung dieser Rheostaten kann man den auf den parallelen Drähten laufenden Schieber in die Nullstellung bringen, so dass zwischen den Zuleitungsklemmen kein Drahtwiderstand vorhanden ist, und den Apparat mit einem Normalwiderstande (event. einem Drahtstück) ZZ hinter einander in eine Schliessung einschalten, welche eine schwache, constante Stromquelle, z. B. eine schwach erwärmte Noë'sche Thermosäule, ein empfindliches Spiegelgalvanometer und einen Stromunterbrecher enthält. Die Enden des Normalwiderstandes ZZ sind ausserdem mit Quecksilbernäpfen verbunden, welche man durch einen dicken amalgmirten Kupferdraht *k* von verschwindendem Widerstand mit einander verbinden kann. Man beobachtet zuerst den constanten Ausschlag (*A*), schaltet durch Einlegen des Drahtes *k* die Normaleinheit aus und verschiebt den Schieber des Rheostaten, bis der Ausschlag der frühere wird. Dann ist der Widerstand der eingeschalteten Länge *L* des Rheostatedrahtes dem des Normalwiderstandes gleich. Bei unveränderter Stellung des Schiebers entfernt man den Draht *k*, beobachtet von Neuem den Ausschlag (*B*), legt Draht *k* ein und verschiebt von Neuem den Schieber, bis der Ausschlag (*B*) erfolgt u. s. f. Die Zeiten der Schliessungen müssen möglichst kurz sein, um Erwärmungen zu verhüten.

¹⁾ Bei einigen früheren Constructionen des Rheostaten, dem Quecksilber-voltagometer von Jacobi (Pogg. Ann. 78, 177, 1849) und dem Rheostaten von E. Becquerel (Ann. du Conserv. 1861, p. 730) wurde ein an einem verticalen Schlitten befestigter verticaler Platindraht vor einem Maassstab in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder hinabgelassen, während letzterer, sowie das obere Ende des Drahtes mit den Enden der Stromleitung in Verbindung war, so dass auf diese Weise die Länge des vom Strome durchflossenen Drahtendes verändert wurde. Diese Apparate sind verlassen worden, da der Draht sich bei gehöriger Dünne und Länge zu leicht biegt und durch den Strom erwärmt, bei grösserer Dicke aber einen zu geringen Widerstand besitzt. Zweckmässiger verändert man bei feststehenden Platindrähten das Niveau des Quecksilbers im Glascylinder, indem man denselben durch einen in einen Tubulus eingesetzten Kautschukschlauch mit einer hoch und niedrig zu stellenden Quecksilberflasche verbindet (vergl. u. A. auch Crova, J. de Phys. 3, 124, 1874 u. F. C. G. Müller, Pogg. Ann. 150, 100, 1875).

Ferner hat man auch statt der Drähte Quecksilbersäulen angewendet. 427

Eine einfache Einrichtung eines derartigen „Quecksilberagometers“ ist von

Fig. 153.



Müller¹⁾ angegeben worden. In eine genau calibrische, oben durch eine aufgekittete Fassung erweiterte, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre *a* (von 31 cm Länge und 1 cm Durchmesser) senkt sich ein durch eine Hülse *c* gehender, unterhalb in einen Platinstab endigender Messingdraht *d* von 0,5 cm Dicke und 35 cm Länge, der bis auf die untere Fläche des Platins mit einer dünnen, möglichst calibrischen Glasröhre *g* eng umgeben ist und oben eine Klemmschraube *e* trägt. In die Erweiterung des Glasrohres bei *b*, Fig. 153, taucht ein Platindraht, welcher mit einem Quecksilbernapfe oder einer Klemmschraube *m* verbunden ist. Eine Theilung gestattet, die Hebung und Senkung des Drahtes zu bestimmen. Der dem Strome gebotene veränderliche Widerstand ist hier der Länge der zwischen den beiden Glasröhren befindlichen Quecksilbersäule proportional, wenn beide Röhren genau calibrisch sind; sonst muss das Instrument empirisch graduirt werden. Auch kann man zwei derartige Apparate neben einander stellen, den Strom in beide Quecksilbercylinder eintreten lassen und die oberen Klemmschrauben (*e*) beider verbinden. Dann verschiebt sich beim Heben und Senken der Platinelektroden die übrige Leitung nicht²⁾.

Auch mit anderen Flüssigkeiten, wie Kupfersulfatlösung mit Kupfer- 428
elektroden³⁾, Lösung von Silbernitrat mit Silberelektroden⁴⁾, noch besser

¹⁾ Müller, Programm des Gymnasiums zu Wesel, 1857. — ²⁾ Diese Apparate sind in verschiedener Form wiederholt construirt worden, haben aber trotz ihrer principiellen Zweckmässigkeit nur wenig Verwendung gefunden, namentlich wohl wegen ihrer grösseren Dimensionen und nicht sehr bequemen Handhabung. Vergl. H. Jacobi s. Chwolson, Bullet. de St. Petersb. *Annales* 22, 665. 1876; Beibl. 1, 360. Nebel, Centralbl. f. Elektrotechn. 11, 4, 1889; Beibl. 13, 70. — ³⁾ Raoult, Ann. de Chim. et Phys. [4] 4, 392, 1864. — ⁴⁾ Crova, Ann. de Chim. et Phys. [4] 4, 31, 1864. — Erste Versuche dieser Art von Le Maurice, Mém. de l'Acad. de Paris 1746, p. 447. S. auch

(durch Kochen mit basisch kohlensaurem Zink erhaltene) neutrals oder etwas basische Lösung von Zinkvitriol mit amalgamirten Zinkelektroden, bei denen die Polarisation durch die ausgeschiedenen Gase fortfällt, kann man Rheostaten für Messungen herstellen.

- 429 Eine Anzahl zu denselben Messzwecken construirter Apparate hat den Mangel, dass die Contacts der einander berührenden Metalltheile in ihnen nicht sicher stets in der gleichen Weise erfolgt. Sie können deshalb weniger als Messapparate, wie als Hilfsmittel zur Reduction und Erhaltung der Stärke eines Stromes auf einer bestimmten Grösse dienen. Hierzu gehört der noch vielfach gebrauchte Rheostat von Wheatstone¹⁾, Fig. 154. Er besteht aus zwei parallel neben einander befestigten, um ihre Axen drehbaren Cylindern von Holz *g* und Messing *h*. Der Holz-

Fig. 154.

cylinder *g* ist mit flachen Schraubengängen versehen. Er trägt an seinem hinteren Ende einen in der Figur nicht sichtbaren Kupferring, gegen welchen eine mit der Klemmschraube *J* fest verbundene Metallfeder schleift. Eine eben solche, mit der Klemmschraube *K* verbundene Metallfeder schleift gegen den Messingcylinder *h*. An den Kupferring ist ein dünner Draht von Neusilber (Nickelin, Manganin) gelöthet, welcher in den Schraubengängen des Holzcyinders liegt und mit seinem anderen Ende an den Messingcylinder angelöthet ist. Verbindet man die Klemmschrauben *J* und *K* mit den Polen der Säule, so durchfließt der galvanische Strom die ganze Länge des auf dem Holzcylinder befindlichen Drahtes. Dreht man aber vermittelst der Kurbel *m* den Messingcylinder in der Richtung von links nach rechts, so drehen sich in Folge einer Verbindung der Axen beider Cylinder durch Zahnräder beide Cylinder in gleichem Sinne und es wickelt sich ein Theil des Kupferdrahtes von dem Holzcylinder auf den Messingcylinder²⁾. Der

einen Rheostaten von Lyon u. Henry, in welchem sich zwei hohle, coaxiale Bleikegel in saurem Wasser in einander hineinschieben. Lum. électr. 39, 31, 1891; Beibl. 15, 219.

¹⁾ Wheatstone, Phil. Trans. 1843, 2, 309; Pogg. Ann. 62, 509. — ²⁾ Ganz ähnlich ist der Rheostat von Sir W. Thomson, Lum. électr. 22, 87, 1888; Beibl. 11, 51, nur dass die Axe des Zwischenrades durch einen mit einem Schraubengang versehenen Stab gebildet ist, auf dem sich eine Mutter mit Schlitz zur besseren Führung des Drahtes verschiebt.

Strom durchfließt nur noch den auf dem Holzcylinder befindlichen Theil des Drahtes und geht sodann durch den Messingcylinder zur Klemme *K*. Der Widerstand des Messingcylinders kann wegen seiner grossen Dicke vernachlässigt werden. Eine zwischen den Cylindern liegende getheilte Leiste, über die der vom Holzcylinder zum Messingcylinder gewundene Draht hingleitet, gestattet, die Anzahl der noch auf dem Holzcylinder befindlichen Windungen des Drahtes, ein an dem Cylinder *g* befestigter und auf einem getheilten Kreise laufender Zeiger auch die Bruchtheile der Windungen zu bestimmen. Durch entgegengesetztes Drehen der Kurbel *m* kann der Draht wieder auf den Messingcylinder zurückgewunden werden.

Dieser Apparat hat den grossen Uebelstand, dass bei Einschaltung verschiedener Drahtlängen in den Stromkreis der Draht in andere Formen gebogen und hin- und hergezogen wird; ferner, dass man durchaus nicht sicher sein kann, ob die Berührung der schleifenden Federn mit den auf den Cylindern befindlichen Metallringen und des Drahtes mit dem Messingcylinder die gleiche ist.

Der erste dieser Uebelstände ist bei einem zweiten Rheostat von 430 Jacobi¹⁾ und Wheatstone²⁾ vermieden, der in etwas veränderter Gestalt in Fig. 155 abgebildet ist. Eine mit ganz schwach eingeschnittenen Schraubengängen versehene Walze von Holz, oder besser von Serpentin³⁾

Fig. 155.

oder Marmor, kann durch die Kurbel *k* um ihre Axe gedreht werden. In die Schraubengänge der Walze ist ein Neusilber- (Nickelin-) draht eingewunden. Das eine Ende dieses Drahtes ist isolirt an der Walze befestigt, te messingene Axe der a gleichfalls vergoldeten n Verbindung steht. urch zwei Federn *a*, *b* rieht sich mit geringer ausgekehlten Rand hat,

843. — ²⁾ Wheatstone, wodurch sein Widerstand n nicht mehr genügend, 26, 336, 1885. Aehnlich Contact durch eine Rinne 1884.

der gleichfalls stark vergoldet ist, und gegen den Neusilberdraht auf der Walze schleift. Bei Drehung der Walze schraubt sich das Rädchen r auf dem Neusilberdraht hin und her. Wird daher die Klemmschraube s mit dem einen Pol der Säule, die an der Feder b angebrachte Klemmschraube t mit dem anderen Pole der Säule verbunden, so durchfliesst der galvanische Strom die Windungen des auf der Walze zwischen dem Röllchen r und dem Ende s befindlichen Drahtes. — Die Zahl dieser Windungen kann durch eine Theilung auf dem Stabe ab , die Bruchtheile auf der Theilung an der vorderen Fassung der Walze vermittelt des Zeigers i abgelesen werden. — Der Widerstand des Messingstabes zwischen dem Röllchen r und der Feder b kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. — Auch bei der Benutzung dieses Rheostaten ist man grossen Fehlerquellen ausgesetzt. Das Rad r berührt Stab ab nicht gleichmässig an allen Stellen, und namentlich ist der Contact mit dem Draht auf der Walze sehr ungleich. Selbst wenn man das Röllchen gegen den Draht statt durch Federn durch Gewichte gedrückt, ist die Berührung unsicher, da die geringsten Unreinigkeiten auf der Oberfläche des Drahtes die Innigkeit des Contactes ändern und so ein sehr stark wechselnder, nicht zu berechnender Widerstand in den Stromkreis eingeführt wird.

- 431 . Andere Rheostaten werden aus conaxialen kreisförmigen Kohlenplatten, auch von Gelatine mit eingestreutem Graphit hergestellt, welche mehr oder weniger stark zusammengepresst werden ¹⁾.

Um grosse Widerstände zu erhalten, kann man auf Kautschukstreifen ²⁾ oder matte Glasplatten ³⁾ parallele Bleistiftstriche ziehen, welche an ihren Enden mit dickeren Strichen verbunden sind, die mit Quecksilbernäpfen oder Klemmschrauben communiciren. Zwei dieser Bleistiftstriche von etwa 40 cm Länge können einen Widerstand von nahe 100 Millionen Ohm besitzen. Diese Widerstände nehmen im Laufe der Zeit nur wenig (um $\frac{1}{2}$ Proc.) ab und ändern sich wenig mit der Temperatur.

Selen eignet sich wegen seines veränderlichen Widerstandes nicht gut zu Normalwiderständen.

- 432 Grosse ⁴⁾ umwindet einen Baumwollfaden mit Schraubenwindungen von 0,15 mm dickem Neusilberdraht und webt ihn in ein Band ein, welches ähnlich wie ein Bandmaass in einer Büchse an einer Metallaxe befestigt ist und bei dem Schlitz, wo es austritt, über eine Metallwalze geleitet ist. Die Axe und die Walze vermitteln die Leitung, deren Widerstand beim Herausziehen des Bandes abnimmt.

¹⁾ Th. W. Engelmann, Die Widerstandsschraube. Onderz. Physiol. Lab. Utrecht. III Reeks u. D.; Beibl. 11, 585. — ²⁾ S. E. Phillip, Phil. Mag. [4] 46, 41, 1870. — ³⁾ Hopkinson, Phil. Mag. [5] 7, 162, 1879; Beibl. 3, 366. — ⁴⁾ Grosse, Wied. Ann 29, 674, 1886.

Will man durch Einschaltung von Widerständen nur die Intensität 433 eines Stromes in einem Schliessungskreise constant erhalten, so können dazu sowohl die beschriebenen Rheostaten als auch andere einfachere, nicht getheilte Apparate dienen.

Man kann z. B. einen hohen Glastrog oder Glaszylinder mit concentrirter, neutraler Zinkvitriollösung füllen und eine amalgamirte, mit Klemmschrauben versehene Zinkplatte einsetzen, neben welcher man eine ihr parallele, ebenfalls eine Klemmschraube tragende amalgamirte, an einer Schnur hängende Zinkplatte, durch einen rechteckigen Rahmen von Holz oder Hartgummi von ihr getrennt, in die Lösung einsenkt. Hierzu ist die dieselbe tragende Schnur um eine mittelst einer Kurbel drehbare Axe geschlungen und andererseits mit einem die Platte äquilibrirenden Gegengewicht versehen. Auch kann die freiwillige Rückdrehung der Axe durch ein aufgesetztes Zahnrad mit Sperrhaken verhütet werden. Die eingesenkte Zinkplatte wird unten mehr oder weniger scharf zugespitzt und an der Spitze ein ebenfalls nach unten zugespitztes Stück Flanell befestigt, wodurch man bei allmählichem Eintauchen die Stromstärke sehr langsam von Null ansteigen lassen kann¹⁾.

Auch kann man in die Zinkvitriollösung von vornherein zwei parallele amalgamirte Zinkplatten einsenken und zwischen denselben in ähnlicher Weise eine Glasplatte heben oder senken²⁾.

Statt dessen kann man auch in der Axe eines hohen Glas- oder Por- 434 cellangefässes einen cylindrischen Ständer von gleichem Material anbringen; oben in das Gefäss einen kürzeren amalgamirten Zinkcylinder einhängen, auf den Ständer einen Thoncylinder von gleichem Durchmesser, ebenfalls mit einer Zinkplatte einsetzen und nun in das Gefäss eine dem Thoncylinder und Ständer sich eng anschliessende lange Glasröhre hinablassen. Statt der Zinklösung und der Zinkplatte im Thoncylinder kann man auch z. B. Salpetersäure und eine Platin- oder Kohlenplatte, statt der äusseren Zinkvitriollösung verdünnte Schwefelsäure verwenden, wo dann der Apparat ein Grove'sches oder Bunsen'sches Element mit regulirbarem Widerstande darstellt³⁾.

Man leitet auch den Strom von zwei Stellen eines Drahtes oder einer Quecksilberrinne ab, deren Enden man mit den Polen einer Säule verbindet, und die Contactstellen verändern. Je weiter sie von einander liegen, desto stärker wird der Strom⁴⁾.

• ¹⁾ G. Wiedemann; ähnlich Bailey (Lum. électr. 26, 136, 1887; Beibl. 12, 60) mit zwei zugespitzten Kohlenplatten mit Schwämmen, die durch eine Zahnstange mit Trieb gehoben werden. — ²⁾ s. Stebbins, Centralbl. f. Opt. u. Mech. 4, 119, 1883; Beibl. 7, 474. — ³⁾ G. Wiedemann, Wied. Ann. 27, 395, 1886. — ⁴⁾ Dasselbe erreicht man, wenn man den Strom durch zwei diametral gegenüberliegende Punkte in eine kreisförmige Quecksilberrinne einleitet, und ihn von zwei anderen diametral gegenüberliegenden Punkten desselben durch ein Paar an einem drehbaren Arme befestigte Elektroden ableitet. Je nach

435 In einzelnen Fällen beabsichtigt man selbstthätig durch besondere Apparate die Stromstärke auf einer bestimmten Höhe zu erhalten, auch wenn die dieselben bestimmenden Bedingungen sich ändern.

Man hat dieselben öfters so construirt, dass die eine Erregerplatte der Kette, z. B. der im Inneren des Thonoylinders angebrachte Zinkcylinder des Daniell'schen oder Bunsen'schen Elementes, an dem einen Ende eines Wagebalkens aufgehängt wurde, dessen anderes Ende einen verticalen Magnetstab trug. Dieser Stab hing unter einer mit ihrer Axe vertical gestellten hohlen Kupferdrahtspirale, durch welche der Strom der Kette geleitet wurde, in der Art, dass die Spirale ihm abstiess und dadurch den Zinkcylinder aus der Flüssigkeit in der Kette hob. Wurde der Strom schwächer, so nahm die Abstossung der Spirale gegen den Magnetstab ab, der Zinkcylinder sank tiefer in die Flüssigkeit und der Strom wuchs durch Verminderung des Widerstandes ¹⁾.

In ähnlicher Weise kann auch eine horizontale amalgamirte Zinkplatte von einer unter ihr liegenden zweiten in Zinkvitriollösung entfernt oder ihr genähert werden ²⁾. Oder man bringt die untere Platte in eine besondere auf dem Boden des die Lösung enthaltenden grösseren Cylinders stehende Glasschale, über welcher die zweite Platte befestigt ist. Die Glasschale ist mit einem Glasdeckel geschlossen, der durch die elektromagnetische Vorrichtung mehr oder weniger gehoben wird. Statt der Zinkvitriollösung kann auch Kupfervitriollösung, in der Glasschale eine Platinplatte als positive Elektrode, in dem Cylinder ein an den Wänden anliegender Kupfercylinder als negative Elektrode verwendet werden ³⁾. Auch kann hierbei ein Centrifugalregulator verwendet werden, der durch den Strom mittelst einer elektromagnetischen Vorrichtung gedreht wird ⁴⁾.

Die in dieser und ähnlicher Art construirten Regulatoren erhalten indess die Stromintensität nie ganz constant.

der Neigung des Armes gegen den den Eintrittsstellen entsprechenden Durchmesser ist der abgeleitete Strom verschieden stark (E. Wartmann's Rheolysieur. Arch. des sc. phys. et nat. [3] 13, 52, 1885; Beibl. 9, 524). — Vorrichtungen, bei denen man zwei mit Klemmschrauben versehene amalgamirte Zinkplatten in zwei mit Zinkvitriollösung gefüllte Gefässe einsenkt, welche durch einen Heber oder ein Glasrohr mit einem Hahn verbunden sind, und man den Querschnitt der Leitung durch Drehen desselben ändert, haben auch bei vollem Oeffnen des Hahnes meist einen zu-grossen Widerstand. Beim Ersatz der Elektroden durch Platinplatten, der Lösung durch Quecksilber, und event. auch des Rohres mit Hahn durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn (Gore, Birmingham Phil. Soc. 11. Juni 1885; Beibl. 9, 743) kann man nicht gut die Stromstärke von Null bei geschlossenem Hahn allmählich ansteigen lassen. Sie springt auch bei vorsichtigem Oeffnen meist ziemlich plötzlich zu einem höheren Werth. — Einen „Stempelrheostaten“, bei welchem durch Hineintreiben von Quecksilber in einen nichtleitenden Cylinder durch einen solchen Stempel an verschiedenen Stellen mit den Widerständen verbunden durch die Wand hindurchgehende Drähte verbunden werden s. v. Klukow, J. prakt. Chem. N. F. 37, 375, 1888; Beibl. 12, 676. — ¹⁾ Verdet, Mascart, Journ. de Phys. 1873; Carl's Rep. 9, 831. — ²⁾ Böttcher, Centralbl. f. Elektrotechnik 5, 637, 1888; Beibl. 8, 39. — ³⁾ Gouy, J. de Phys. [2] 27, 479, 1888; Beibl. 13, 89. — ⁴⁾ Mouton, Centralbl. f. Elektrotechn. 11, 18, 1889; Beibl. 13, 321 und andere ähnliche Apparate.

Einen auf einem ähnlichen Princip beruhenden selbstregulirenden 436
Stromregulator hat F. Kohlrausch¹⁾ angegeben.

In einem Multiplicatorrahmen, Fig. 156, dessen Windungen senkrecht zum magnetischen Meridian verlaufen, schwebt an einem Faden
Fig. 156.

eine an einem Metallbügel *h* befestigte Magnetnadel *ns*. Neben dem Multiplicator sind zwei zur Drehungsaxe der Nadel concentrische Porcellantröge I und II aufgestellt, die mit Lösung von Kupfervitriol gefüllt sind, und in welche die mit den Klemmschrauben *b* und *c* verbundenen Kupferelektroden *d* und *e* eintauchen. Der die Magnetnadel tragende Bügel endet in zwei in die Tröge eintauchende Kupferplatten *f* und *g*. Die Klemmschraube *b* ist mit dem einen Ende des Multiplicatordrahtes, die Klemmschraube *c* mit dem anderen Ende desselben verbunden. Durch die Klemmschrauben *a* und *c* wird der Apparat in den Schliessungskreis des zu regulirenden Stromes eingefügt. Derselbe durchfließt sodann hinter einander von *a* aus den Multiplicator, den Trog I von *d* bis *f*, sodann den Bügel *h* und den Trog II von *g* bis *e*, und tritt bei Klemmschraube *c* aus. Der Strom geht durch den Multiplicator in der Richtung hindurch, dass er den an der Nadel befestigten Arm *fg* mit seinen Platten von *e* und *d* zu entfernen strebt. Durch genäherte Magnete wird der Erdmagnetismus so compensirt, dass die Nadel unter dem Einflusse des Stromes von der gegebenen Intensität in jeder Lage im Gleichgewicht ist (vorausgesetzt, dass das Drehungsmoment der Windungen dem Sinus des Ablenkungswinkels der Nadel proportional ist). Wird der Strom stärker oder schwächer, so dreht er die Nadel so, dass in den Schliessungskreis eine gewisse Länge der Kupferlösung, also ein Widerstand ein- oder ausgeschaltet wird, bis die Nadel eine Lage annimmt, für die die erste Stromstärke erreicht ist. Nur in diesem Falle ist ihr Gleichgewicht stabil²⁾.

Ein anderer „Voltastat“ ist von Guthrie³⁾ angegeben. In einem 437
Glascylinder befindet sich Quecksilber und darüber verdünnte Schwefelsäure. Der Cylinder ist durch einen Kork geschlossen, durch welchen ein langes getheiltes Rohr bis in das Quecksilber führt. Ausserdem sind

¹⁾ Kohlrausch, Pogg. Ann. 132, 266, 1867. — ²⁾ Vergl. auch Kälp, Carl's Repertorium 18, 229, 1882; Beibl. 6, 502. — ³⁾ Guthrie, Phil. Mag. [4] 35, 334, 1868; Arch. de Genève. N. 8. 32, 314. Vergl. auch Marcel Deprez, Compt. rend. 102, 664, 1886; Beibl. 10, 504.

in dem Kork die Zuleitungsdrähte der in die verdünnte Schwefelsäure eintauchenden Elektroden und ein zweites, oben mit einer kleinen Oeffnung versehenes Rohr befestigt. Letzteres ist mit Leinenzeug gefüllt, um die aufspritzenden Tropfen der Schwefelsäure aufzuhalten. Besitzt der durch den Apparat geleitete Strom eine gewisse Intensität, so können die elektrolytisch entwickelten Gase nicht schnell genug aus der kleinen Oeffnung entweichen; das Niveau der Schwefelsäure wird herabgedrückt und dadurch steigt das Quecksilber in dem getheilten Rohre. Indem so die Elektroden weniger tief in die Säure tauchen, wird die Stromintensität und Gasentwicklung vermindert. So regulirt der Strom sich selbst.

Bei einem zu demselben Zweck dienenden Apparat von C. William Siemens¹⁾ wird durch die Ausdehnung eines Drahtes beim Durchgang des Stromes von einer Anzahl über einander liegender, im Contact befindlicher Metallfedern die eine nach der anderen von der benachbarten abgehoben, so dass der vorher alle Contacts direct durchfliessende Strom nunmehr durch grössere, zwischen den Enden der einzelnen Federn eingeschaltete Widerstände geht.

Ein anderer Apparat ist von Hospitalier²⁾ construirt. Der Draht einer aus einer Windungsreihe bestehenden Spirale ist auf der einen Seite derselben parallel ihrer Axe blossgelegt. Ein etwas convexer, der Axe paralleler Metallhebel ruht auf der entblössten Stelle. Sein eines Ende trägt eine Eisenarmatur, die über einem Elektromagnet schwebt, an seinem anderen wird er von einer Gegenfeder festgehalten. Geht der Strom durch die Spirale, den Hebel und den Elektromagnet, so wird durch die Anziehung des letzteren gegen die Armatur der Hebel gedreht, sein Stützpunkt auf den Spiralwindungen ändert sich und er schaltet dadurch beim Wachsen der Stromintensität mehr Drahtwindungen der Spirale in den Schliessungskreis ein, als vorher, und umgekehrt beim Sinken der Intensität.

Diese Apparate haben überwiegend technisches Interesse, weshalb wir hier nur einige derselben erwähnt haben.

2. Bestimmung des Widerstandes.

438 Bei allen diesen Bestimmungen ist eine Anzahl von allgemeinen Vorsichtsmaassregeln zu beachten, von denen wir einige schon bei der Betrachtung der Rheostaten erwähnt haben. Zunächst ist jede Erwärmung durch die Ströme zu vermeiden. Deshalb muss man wo möglich nur schwache Ströme, z. B. die von Thermosäulen, welche sich überdies durch die Constanz ihrer elektromotorischen Kraft auszeichnen, oder möglichst kurz dauernde Ströme verwenden. Dies ist namentlich gut bei den sogenannten Nullmethoden zu erreichen, bei denen beobachtet wird, ob die

¹⁾ C. William Siemens, Proceed. Roy. Soc. 28, 292, 1879. — ²⁾ Hospitalier, Compt. rend. 87, 920, 1880.

den Strom angehende Galvanometernadel bei momentaner Schliessung desselben überhaupt einen Ausschlag giebt. Es ist ferner durchaus nöthig, einmal, die in der Leitung befindlichen Drähte während der Versuche in gleicher Spannung zu erhalten und sie nicht hin und her zu biegen, da sich hierdurch ihre Leitfähigkeit ändert, dann aber vor Allem alle Verbindungen durch Klemmschrauben u. s. f. möglichst fest zu machen. Am zweckmässigsten löthet man die Leitungsdrähte zusammen oder verbindet sie, indem man ihre gut amalgamirten Enden in Quecksilbernäpfchen tauchen lässt. So unbequem der Gebrauch des Quecksilbers auch ist, so ist man doch nur so sicher, ganz vollständige und gleichmässige Leitung an den Verbindungsstellen der verschiedenen Leiter zu haben¹⁾. Bei Eisendrähften, die sich schwer amalgamiren, bietet nur das Verlöthen eine sichere Leitung dar. Ferner muss man darauf achten, dass beim Uebergang des Stromes von einem Metall zu einem anderen an der Contactstelle besondere Temperaturänderungen auftreten, die für sich elektromotorische Kräfte erzeugen, welche sich zu den schon vorhandenen addiren und sehr störend wirken können. Durch Anwendung schwacher und möglichst kurze Zeit andauernder Ströme und wiederholte Versuche mit abwechselnd gerichteten Strömen kann auch dieser störende Einfluss möglichst verringert werden²⁾. Ferner sind Inductionswirkungen in parallel liegenden Theilen der Leitung zu vermeiden. Auch muss man darauf achten, dass die Magnetnadel des in den Stromkreis eingeschalteten, strommessenden Apparates, der Tangentenbussole oder des Galvanometers, nicht etwa durch den Strom, welcher die verschiedenen Theile der zu diesen Apparaten führenden und während der Versuche veränderten Leitung durchfliesst, abgelenkt werde. Zu diesem Zwecke müssen die zum Messapparate hin- und zurückführenden Leitungsdrähte möglichst lang sein und parallel neben einander hinlaufen, und die übrigen unsymmetrischen Theile des Apparates möglichst weit von dem Messapparate entfernt sein. Man verbindet nach der Aufstellung der Apparate die zu dem Messapparate führenden Leitungsdrähte dicht vor demselben direct mit einander und ändert die Leitung ab, wie es bei den späteren Versuchen geschehen soll. Die Nadel des Messapparates darf dann ihre Stellung nicht verändern. Auch abgesehen von diesen Schwierigkeiten ist die Bestimmung der Widerstände nur in sehr wenigen Fällen leicht und sicher auszuführen, z. B. bei festen Körpern, Drähften u. s. f., nicht aber bei Elektrolyten, welche durch den galvanischen Strom zersetzt werden und an den begrenzenden, festen Leitern Substanzen absondern, welche theils elektromotorisch gegen dieselben wirken, „dieselben polarisiren“, theils andere Widerstände besitzen, wie der untersuchte Körper, und so die im Stromkreise ursprünglich vorhandenen elektromotorischen Kräfte und Widerstände verändern.

¹⁾ Mousson, Neue schweizerische Denkschriften 14, 21, 1855. — ²⁾ Vergl. auch Haug, Silliman Americ. J. 47, Nov. 1866; 48, Januar 1867.

A. Bestimmung des Widerstandes unzersetzbarer Leiter.

439 Wir betrachten zuerst die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Leitungswiderstandes nicht durch den Strom zersetzbarer Körper.

α . Methoden unter Messung von Stromstärken.

Man verwendet die Körper wenn möglich in Drahtform.

I. Man leitet den Strom einer constanten Kette durch eine Tangentenbusssole oder ein Spiegelgalvanometer und bestimmt seine Intensität I durch die Ablenkung ihrer Nadel. Sodann schaltet man in den Schliessungskreis den zu untersuchenden Draht ein und bestimmt wieder die Intensität I_1 .

Ist E die elektromotorische Kraft der Säule, R der Widerstand derselben und des Galvanometerdrahtes zusammen, r der Widerstand des zu untersuchenden Drahtes, so ist

$$I = \frac{E}{R}, \quad I_1 = \frac{E}{R + r}, \quad r = R \frac{(I - I_1)}{I_1}.$$

Macht man dieselbe Bestimmung bei einem Normaldraht vom Widerstande r_0 , und erhält man bei Einschaltung desselben die Intensität I_0 , so ist

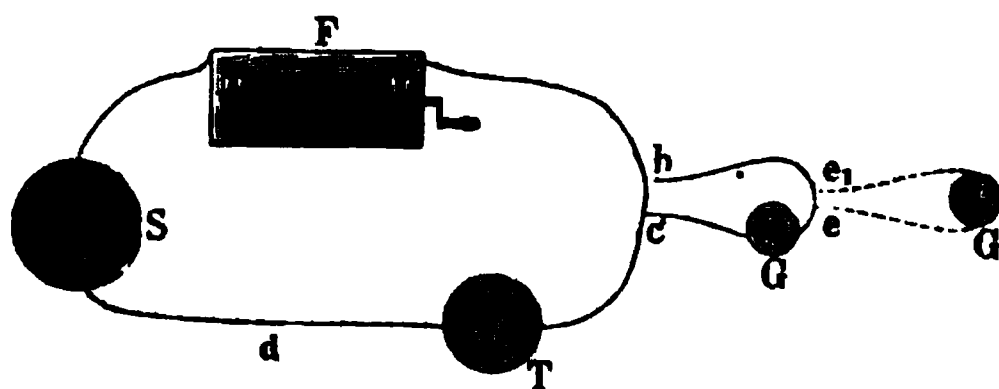
$$r_0 = R \frac{(I - I_0)}{I_0}, \quad \text{also} \quad r = r_0 \frac{(I - I_1)}{(I - I_0)} \frac{I_0}{I_1}.$$

Bei dieser Methode muss man alle §. 438 erwähnten Vorsichtsmaassregeln anwenden.

440 II. Methode von Bosscha. Eine Abänderung der Methode ist von Bosscha ¹⁾ angegeben.

Man schliesst die Kette *S*, Fig. 157, durch einen Draht *abc*, in den man eine Tangentenbussole *T* und einen Rheostat *F* einfügt. Zwischen

Fig. 157.



b und c wird eine Zweigleitung bcc angebracht, in die das Galvanometer G eingeschlossen ist (die punktiert gezeichnete Leitung eGe_1 fällt hier fort). Es sei die Intensität des Stromes in dbc gleich I , in dem Zweige bcc

gleich i_b ; der Widerstand des Theiles bc der Hauptleitung sei a , der des Zweiges bec gleich b , so ist:

[illegible]

1) Schröder van der Kolk, Dissertation, Utrecht; Pogg. Ann. 110, 452, 1860.

Fügt man jetzt in den Zweig *bec* Drähte vom Widerstande r_1 und r_2 ein und vermindert durch Einstellung des Rheostaten F den Widerstand der Hauptleitung so lange, bis die Intensität des Stromes in der Nebenleitung jedesmal wieder i_b ist, so sei nun die jedesmalige Intensität des Stromes in der Hauptleitung I_1 oder I_2 . Dann ist:

$$i_b = \frac{a}{a + b + r_1}; \quad I_1 = \frac{a}{a + b + r_2} I_2 \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

woraus sich mit Berücksichtigung der Gleichung 1) ergibt:

$$r_2 = r_1 \left(\frac{I_2 - I}{I_1 - I} \right).$$

Man kann also auf diese Weise die Widerstände r_1 und r_2 mit einander vergleichen.

Schaltet man die Drähte noch hinter einander oder neben einander zusammen in die Zweigleitung ein und beobachtet unter gleichen Verhältnissen in der Hauptleitung die Intensitäten I_3 und I_4 , so ergibt sich auch:

$$r_2 = r_1 \frac{I_3 - I_1}{I_3 - I_2} = r_1 \sqrt{\frac{I_2 - I_4}{I_1 - I_4}}.$$

Die Versuche fallen um so genauer aus, je kleiner der Widerstand b der Zweigleitung gegen den Widerstand r_1 und r_2 ist. Statt daher in erstere direct ein Galvanometer mit längerem Draht einzufügen, verbindet man die Elektroden desselben nach Schröder van der Kolk mit zwei sehr nahe an einander liegenden Punkten e und e_1 der Zweigleitung (in Fig. 157 punktirt gezeichnet). Man kann dann den Widerstand des Stückes ee_1 gegen den des Galvanometers vernachlässigen und die Formel bleibt ungeändert, wenn man jedesmal den Ausschlag des Galvanometers durch den Rheostaten F auf denselben Werth zurückführt. Man kann mit dieser Methode leicht eine Genauigkeit von $1/1000$ erreichen, welche meist innerhalb der Grenzen der sonstigen störenden Einflüsse liegt.¹⁾

Bei den beschriebenen Methoden der Widerstandsbestimmung muss 441 man genau graduirte Apparate zur Messung der Stromintensität anwenden und ist also von allen bei ihrer Graduierung vorkommenden Fehlerquellen abhängig. Man entgeht dieser Unsicherheit bei der folgenden Methode:

¹⁾ Eine Abänderung dieses Verfahrens, welche bei Messung sehr ungleicher Widerstände noch genauere Resultate ergibt, ist von Sicks (Pogg. Ann. 137, 156, 1869) angegeben. Man fügt die Tangentenbussole, sowie die zu vergleichenden Widerstände r_1 und r_2 nach einander in den Zweig *bc* ein und bringt jedesmal den Ausschlag des Galvanometers auf denselben Werth. Sind die Stromintensitäten ohne Einfügung derselben und mit denselben I , I_1 und I_2 , so ist:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{I_1(I - I_2)}{I_2(I - I_1)}.$$

Man
Körp
werd
büge
Näpl
zusa.
letzte
hinei
in d
mit
stehe
R, ei
kreis

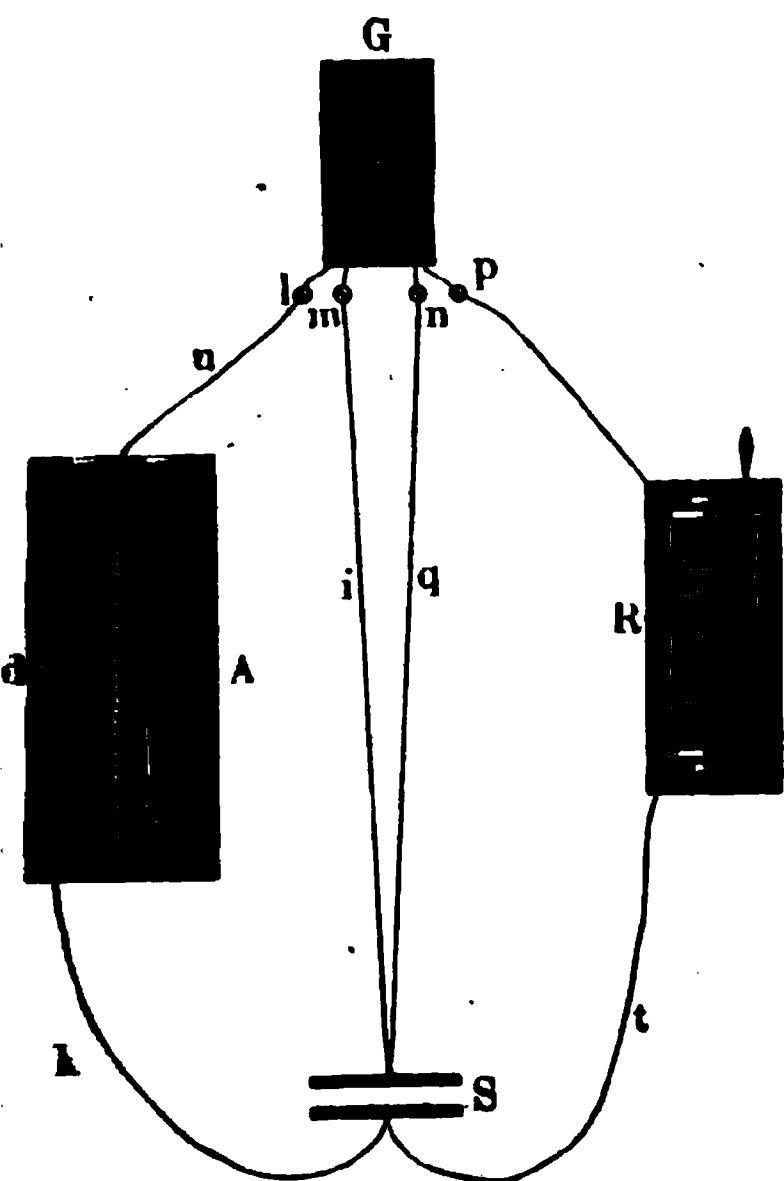
legt
Rhee
unter
Läng
sprec
kann
oder
sucht
der l
länge
man
Einfl
Vers

ston
und
suche
zickz
Selbst

Nullmethoden. Bei den vorher beschriebenen Methoden bedarf es immer einer gewissen Zeit zur Einstellung der Galvanometernadel. Während derselben können die Leiter durch den Strom erwärmt werden und dadurch die Messungen ungenau werden. Zweckmässiger als die beschriebenen Methoden sind die sogenannten Nullmethoden, bei denen man bei ganz kurzem Schluss eines constanten Stromes beobachtet, ob die Nadel eines in den Schliessungskreis eingeschalteten Galvanometers einen Ausschlag zeigt oder nicht, bzw. ob bei Anwendung alternirender Ströme ein dasselbe ersetzendes Telephon tönt oder nicht. Diese Methoden sind im Wesentlichen die folgenden:

IV. Nullmethode mittelst des Differentialgalvanometers. In dem Galvanometer *G*, Fig. 159, sind zwei gleiche Drähte *lm* und *np*

Fig. 159.



parallel neben einander um die Magnetnadel gewickelt. Die Enden der Drähte seien mit den Klemmschrauben *l*, *m*, *n*, *p* verbunden. Man verbindet die Schrauben *m* und *n* durch die Drähte *i* und *q* mit dem einen Pol der Kette *S*. Von dem anderen Pol gehen zwei Drahtleitungen *k* und *t* aus. Die eine *t* führt zum Rheostaten *R*, und von da zur Klemme *p*; die andere *k* zu einem Apparat *A*, in welchem man den zu untersuchenden Draht beliebig in die Schliessung ein- und ausschalten kann. Man kann hierzu den Apparat, Fig. 158, verwenden. Der Draht *k* wird zum Quecksilbernapf *d* geführt. Von diesem geht der Draht *r* zum Quecksilbernapf *o*, und von da ein Draht *u* weiter zur Klemme *l*. Der Strom der Säule theilt sich hier in zwei Theile, von

denen der eine durch *k*, *r*, *u* und den einen Galvanometerdraht zwischen den Klemmen *l* und *m*, der andere durch *t*, den Rheostaten *R* und den Galvanometerdraht zwischen *p* und *n* fließt.

Durch Einstellen des Rheostaten kann man bewirken, dass das Galvanometer keinen Ausschlag zeigt. Dann ist in beiden Stromkreisen der gesammte Widerstand und mithin die Intensität des Stromes gleich. Schaltet man jetzt den zu untersuchenden Draht durch Umlegen des Drahtes *r* in die Lage *do*₁ in den Kreis *klm* ein, so vermindert sich selbst die Intensität des Stromes, die Nadel des Galvanometers schlägt in Folge der überwiegenden Wirkung des Stromes im anderen Kreise *npRt* aus. Fügt man in diesen Kreis durch Einstellen des Rheostaten

eine solche Drahtlänge ein, dass die Nadel wieder auf Null kommt, so muss der Widerstand dieser Drahtlänge gleich dem des untersuchten Drahtes sein.

Bei dieser Methode wird vorausgesetzt, dass die, die beiden Drähte des Galvanometers durchfliessenden Ströme bei gleicher Intensität eine gleiche ablenkende Wirkung auf die Nadel des Galvanometers ausüben. Um dies zu erreichen, formt man zweckmässig nach Hankel¹⁾ die Drahtwindungen zu einem grossen Kreise von etwa 1 m Durchmesser, in dessen Mitte die Magnetnadel schwebt.

Um die Wirkungen der Selbstinduction zu vermeiden, ist der Strom jedesmal so lange zu schliessen, bis die Inductionsströme abgelaufen sind.

Diese Methode ist in etwas veränderter Form vielfach von E. Becquerel²⁾ angewandt worden.

Sind die durch beide Windungsreihen des Galvanometers auf die Nadel ausgeübten Drehungsmomente und die Widerstände derselben nicht gleich, so dass z. B., wenn durch Einschaltung eines angemessenen Widerstandes in die eine Schliessung eine Einstellung der Nadel auf Null hervorgerufen ist, dieselbe bei Einschaltung des Normaldrahtes und des ihm an Widerstand gleichen, zu untersuchenden Drahtes in beide Zweige einen Ausschlag zeigt, so kann man doch die Gleichheit der Widerstände beider Drähte untersuchen, wenn man sie mit einander vertauscht und so wiederum in die Schliessungen einführt. Der Ausschlag der Nadel darf sich dann nicht ändern. Indess können auch bei dieser Umschaltung durch die Aenderung der Verbindungen manche Ungenauigkeiten entstehen.

Nennen wir die zu vergleichenden Widerstände a und b , die Widerstände der beiden Windungsreihen des Galvanometers mit ihren Zuleitungsdrähten α und β , den Widerstand der die Kette enthaltenden unverzweigten Schliessung r , die elektromotorische Kraft der Kette E , die von dem Strome Eins in beiden Windungsreihen auf die Nadel ausgeübten Drehungsmomente m und n , die Ablenkungen der Nadel, wenn a und b in dem einen oder anderen Sinne eingeschaltet sind, A_{ab} und A_{ba} , so ist:

$$A_{ab} = \frac{m(b + \beta) - n(a + \alpha)}{r(a + \alpha + b + \beta) + (a + \alpha)(b + \beta)} E$$

$$A_{ba} = \frac{m(a + \beta) - n(b + \alpha)}{r(a + \alpha + b + \beta) + (b + \alpha)(a + \beta)} E.$$

Soll $A_{ab} = A_{ba}$ sein, so muss $b = a$ sein³⁾.

Am zweckmässigsten schaltet man indess den zu untersuchenden Draht a eines Rheostaten in den Kreis der einen Windungsreihe ein und bringt durch Einfügung eines anderen Drahtes in die andere Windungsreihe die Nadel auf Null. Man schaltet Draht a , wie oben angeführt

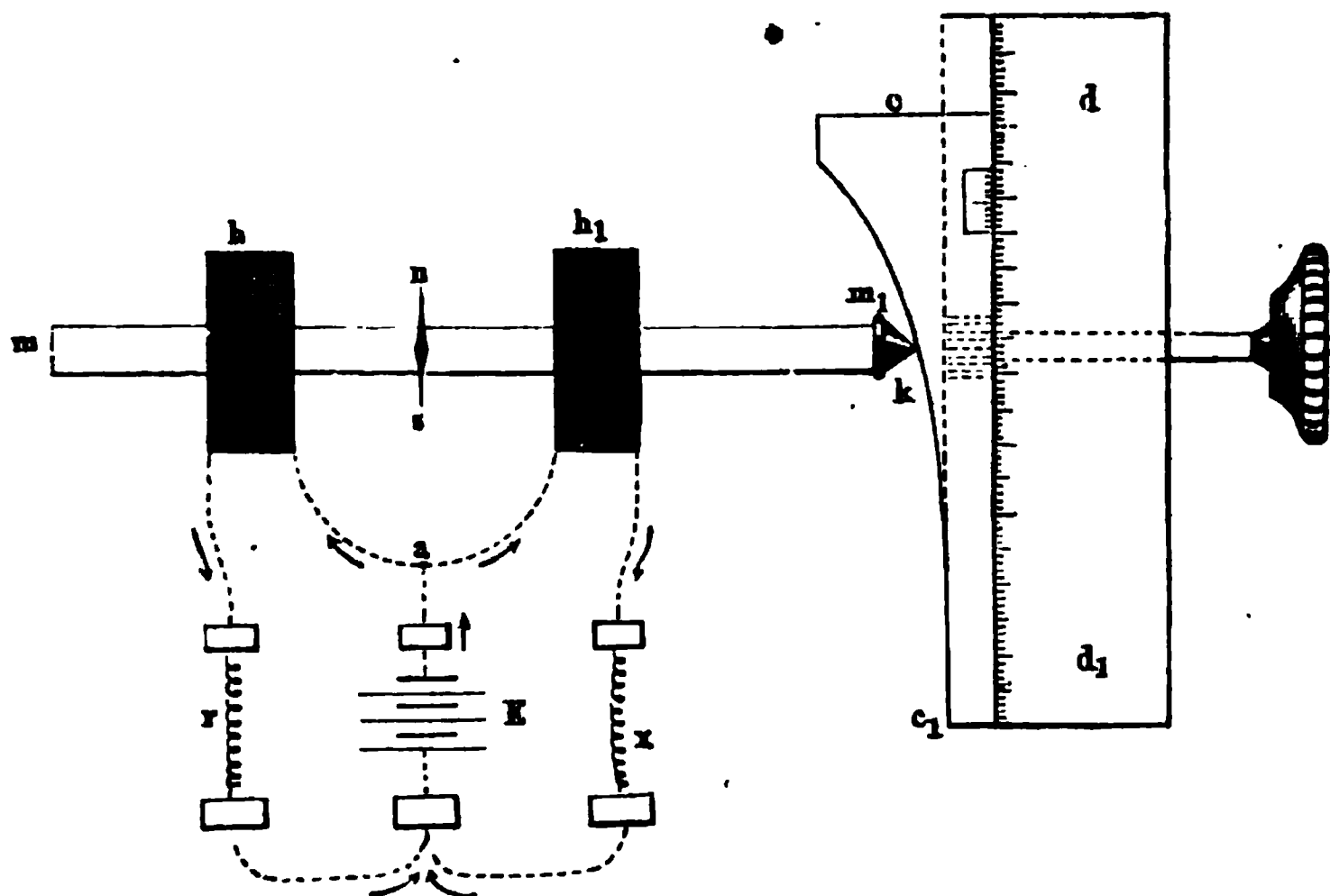
¹⁾ Hankel, Pogg. Ann. 69, 256, 1846. — ²⁾ E. Becquerel, Ann. Chim. et de Phys. [3] 17, 242, 1846. — ³⁾ W. Weber, Zur Galvanometrie, Abh. d. Göttinger Ges. 10, 65.

aus der Leitung aus und verlängert dafür den Rheostaten um ein ihm an Widerstand gleiches Ende, so dass wiederum der Ausschlag Null ist. Hierdurch sind obige Uebelstände vermieden.

Die beschriebenen Methoden der Widerstandsbestimmungen mittelst des Differentialgalvanometers bieten den Vortheil, dass jede Aenderung der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes der Säule während des Versuches auf das Resultat ohne Einfluss ist ¹⁾.

IV a. Für praktische Zwecke hat W. Siemens ²⁾ einen auf demselben 443 Princip beruhenden Widerstandsmesser construiert, bestehend aus einem

Fig. 160.



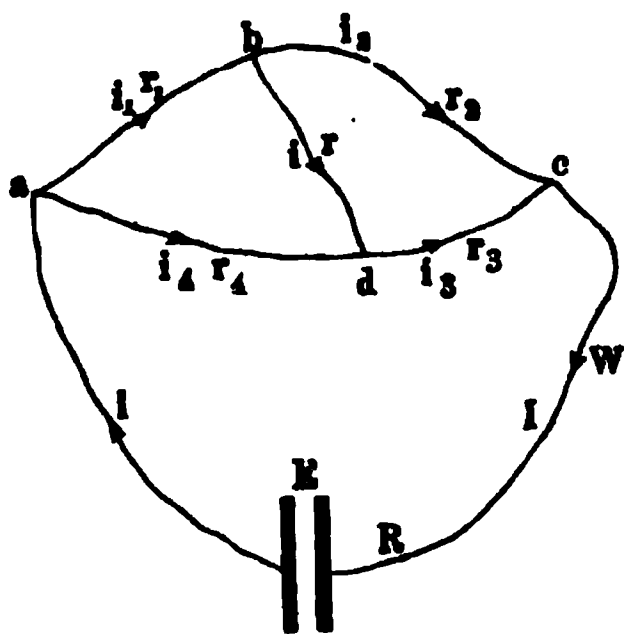
zwischen Leitrollen auf einem Schlitten beweglichen Messingstabe mm_1 , Fig. 160, welcher zwei gleiche und parallele Drahtrollen h und h_1 trägt,

¹⁾ Dieser Vorzug fällt fort, und man hat im Gegentheil eine doppelte Fehlerquelle, wenn man, statt den Strom einer Säule zwischen beiden Leitungen zu theilen, die Ströme zweier gesonderter Säulen von möglichst gleicher elektromotorischer Kraft, z. B. zweier gleicher Thermoelemente in entgegengesetzter Richtung durch dieselben leitet, die Intensitäten vor Einschaltung des untersuchten Drahtes durch Probiren in beiden Leitungen ausgleicht, dann in die eine Leitung den Draht einschaltet und in die andere eine Länge des Rheostaten-drahtes einfügt, welche die beiderseitigen Intensitäten wieder gleich macht (Pouillet). Noch weniger einfach ist es, den Strom der Säule durch beide Windungsreihen des Differentialgalvanometers in entgegengesetzter Richtung so zu leiten, dass keine Ablenkung erfolgt, und dann den zu untersuchenden Widerstand und den Rheostaten als Brückenleitungen vor den beiden Windungsreihen in die beiden Stromzweige einzufügen und den Rheostaten bis zur Nullstellung der Nadel abzuändern, bei welcher Anordnung der Apparat empfindlicher ist, wenn die zu vergleichenden Widerstände kleiner sind, als die der Drahtwindungen. Vergl. u. A. Heaviside, Phil. Mag. [4] 45, 245, 1873. — ²⁾ W. Siemens, Report. Brit. Assoc. 1867, p. 479. Brix, Zeitschr. 14, 76, 1867. Ganz ähnlich später Maiche, Bullet. Soc. intern. des Électriciens 2, 67, 1865; Beibl. 9, 457.

$EF(l_1)$ werden verändert, bis die Galvanometernadel jedesmal auf Null steht. Dann sind die Widerstände der Längen a und l_1 einander gleich. Der Druck an den Klötzen ist hier gleichgültig. Man kann auch die Klötze auf verschiedene Stellen auf den Drähten aufsetzen und so deren Widerstände vergleichen, auch die Temperaturcoefficienten der Drähte bestimmen.

- 448 VII. Brückenmethode von Wheatstone. Während die ersten Methoden vorzüglich zur Bestimmung von Widerständen von Körpern dienen können, welche gegen die schon vor ihrer Einführung in den Stromkreis vorhandenen Widerstände nicht zu klein sind und daher bei ihrer Einschaltung eine nicht zu unbedeutende Aenderung der Stromintensität bewirken, ist die folgende, im Princip von Wheatstone¹⁾ angegebene Methode, wie in jenen Fällen, so auch bei Bestimmung des

Fig. 161.

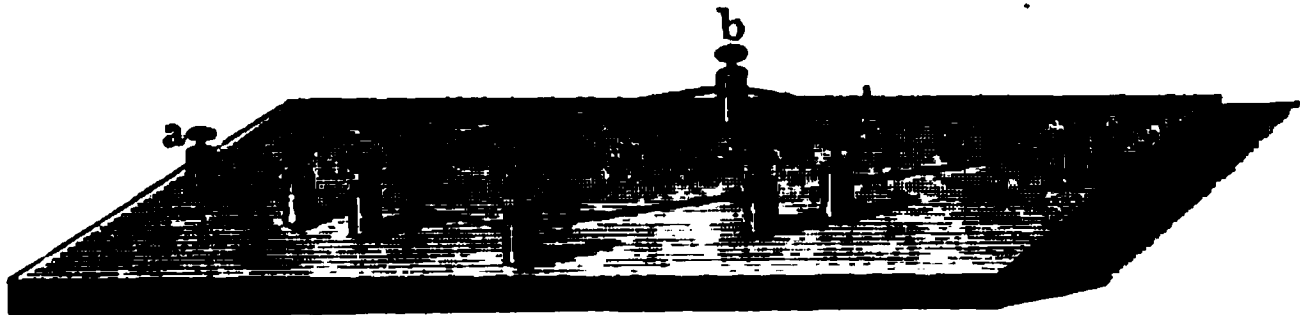


Widerstandes von Körpern von geringem Widerstande sehr empfehlenswerth. Sie ist ebenfalls eine Nullmethode und beruht auf der §. 354 beschriebenen Stromvertheilung.

Schaltet man zwei Widerstände von bekanntem Verhältniss $1 : n$ in die beiden Zweige ad und cd , Fig. 161, ein, den zu untersuchenden Widerstand in den Zweig ab , einen Rheostaten in bc , fügt in den Brückendraht bd ein Galvanometer ein und ändert die Rheostatenlänge ab, bis die Nadel des Galvanometers keinen Ausschlag mehr giebt, also in der Brücke kein Strom fließt, so muss die Rheostatenlänge ebenfalls die n -fache des Widerstandes des zu untersuchenden Körpers betragen, wenn die sonstigen Widerstände in den Zweigen ab, bc, ad, dc verschwindend klein sind.

Sind die Widerstände der vier Zweige ab, bc, cd, da bzw. r_1, r_2, r_3, r_4 , so muss sich $r_1 : r_2 = r_4 : r_3$ verhalten.

Fig. 162.



a) Wheatstone selbst führte die Messungen mittelst seines Differential-Widerstandsmessers nach dieser Methode in folgender Art aus.

¹⁾ Wheatstone, Phil. Trans. 1843, 2, 323; Pogg. Ann. 62, 535. Eine ähnliche Verbindung hat schon Christie benutzt (Phil. Trans. 1833, 1, 133).

Auf einem Brett *A*, Fig. 162, sind die vier Klemmschrauben *a*, *b*, *c*, *d* in gleichen Abständen in den Ecken eines Parallelogrammes aufgestellt. Zwischen *a* und *c* stehen noch die Klemmschrauben *e* und *f*, zwischen *c* und *d* die Klemmschrauben *g* und *h* in gleichem Abstände. Die Klemmschrauben *c* und *b*, *b* und *a*, *a* und *e*, *f* und *d*, *d* und *g*, *h* und *c* sind mit einander so verbunden, dass die Widerstände der Drähte *ab* und *bc*, $ae + fd$ und $dg + hc$ gleich sind. *a* und *c* werden mit den Polen der Säule, *b* und *d* mit den Enden des Galvanometerdrahtes verbunden. Schaltet man zwischen *e* und *f* den zu untersuchenden Draht, zwischen *g* und *h* den Rheostaten ein, so muss der Widerstand des ersteren dem der eingefügten Drahtwindungen des letzteren gleich sein, wenn die Nadel des Galvanometers auf Null steht.

b) Svanberg.¹⁾ dagegen verbindet bei seinem Verfahren die Pole der Säule mit den Klemmen *d* und *b*, das Galvanometer mit *a* und *c* und schaltet zwischen *e* und *f* den zu untersuchenden Draht, zwischen *g* und *h* den Rheostaten ein. Es müssen wiederum die Widerstände in den Zweigen *aefd* und *dghc* gleich sein, wenn die Nadel des Galvanometers auf Null steht. Um eine bedeutende Empfindlichkeit des Apparates zu erzielen, müssten eigentlich die Widerstände *ab* und *bc*, wie die Rechnung ergibt, bei der Messung verschiedener Widerstände verschieden gross genommen werden. Da dies nicht gut ausführbar ist, ist es zweckdienlich, dieselben etwas gross zu wählen ²⁾.

Ebenso gut könnte man bei den beiden Methoden von Wheatstone und Svanberg den Drähten *ab* und *bc*, sowie $ae + fd$ und $dg + hc$ ein bestimmtes Verhältniss ihrer Widerstände, z. B. $1:n$, geben, wo dann der Rheostat zwischen *g* und *h* den *n*-fachen Widerstand des untersuchten Drahtes zwischen *e* und *f* haben muss. — Besser würde man die Drähte *ae*, *fd*, *dg* und *hc* so dick und von so gut leitendem Metalle, z. B. Kupfer, nehmen, dass ihre Widerstände gegen die zwischen *e* und *f* und *g* und *h* eingeschalteten Drähte zu vernachlässigen wären ³⁾.

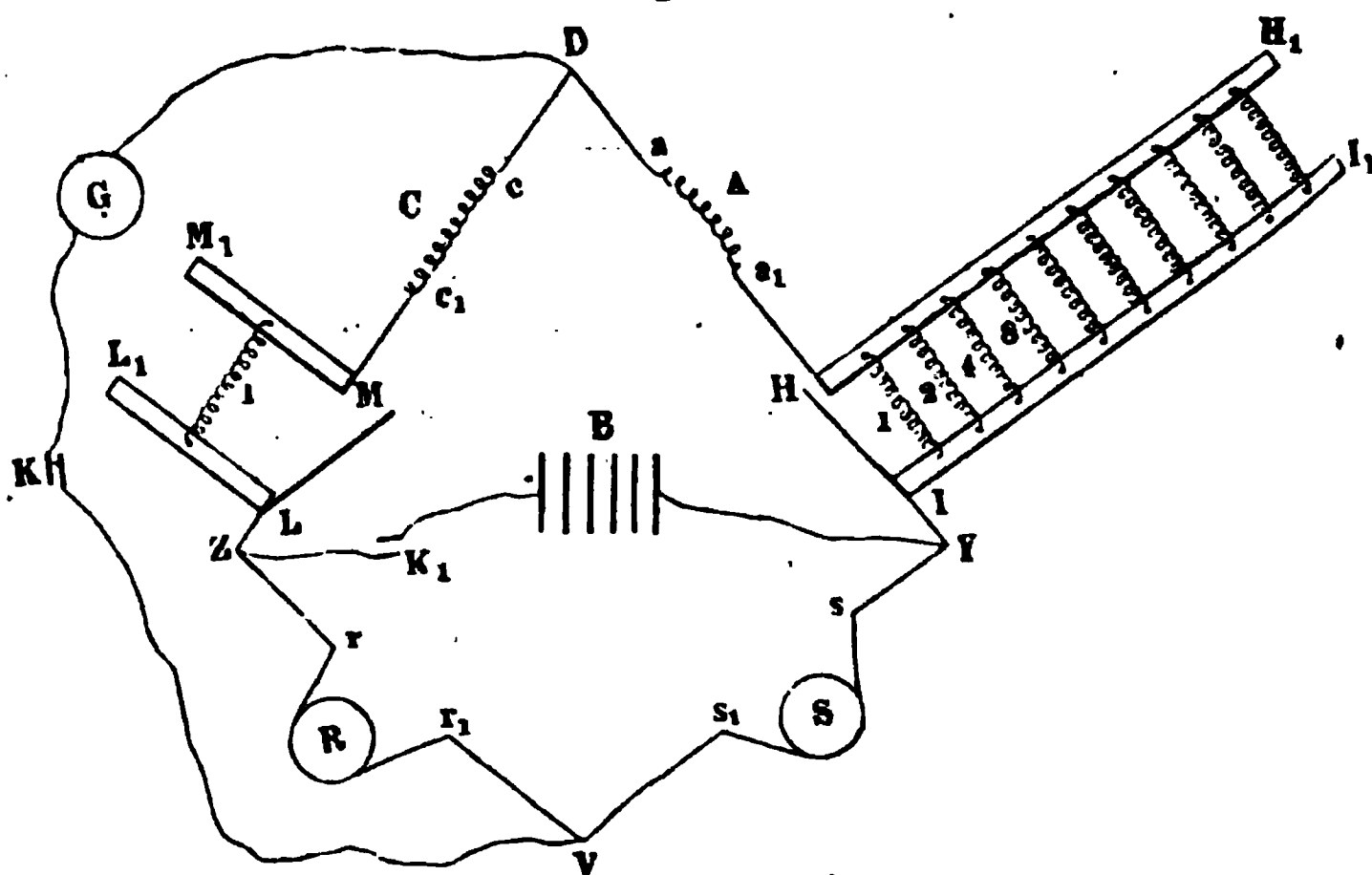
¹⁾ Svanberg, Pogg. Ann. 84, 411, 1857. — ²⁾ Vergl. auch Mousson, Neue schweizerische Denkschriften 14, 11, 1855.

³⁾ Um einen Widerstandsetalon mit dem Normalmaasse zu vergleichen, wendet Fleeming Jenking (Rep. Brit. Assoc. 1862, p. 159; 1863, p. 166) eine etwas abgeänderte Form der Drahtcombination an, die schematisch in Fig. 163 (a. f. S.) gezeichnet ist. *C* und *A* sind zwei möglichst gleiche, neben einander auf dieselbe Rolle gewundene Neusilberdrähte von etwa 100 Einheiten Widerstand, die durch Drähte von verschwindendem Widerstande *cD* und *aD* mit dem Galvanometer *G* verbunden sind. Durch die Drähte *a₁Ys* und *c₁Zr* sind sie mit dem Normalmaasse *R* und der Copie *S* verbunden. *r₁V* und *s₁V* vermitteln weiter die Leitung zum Galvanometer *G*. Die Drähte *ZB* und *BY* stellen die Verbindung mit Säule *B* her. In den Leitungen *a₁Y* und *c₁Z* sind starke Messingstangen *LL₁* und *MM₁*, sowie *II₁* und *HH₁* angebracht, die entweder durch übergelegte dicke Kupferbügel, welche in Quecksilbernäpfe eintauchen, aus der Leitung ausgeschlossen oder bei Fortnehmen derselben durch eine oder mehrere neben einander in Quecksilbernäpfe eingelegte Neusilberdrahtspiralen verbunden werden können, deren Widerstände sich zu denen von *A* und *C* wie 1, 2, 4, 8 ... verhalten. Auf diese Weise kann man, wenn *R* und *S* nicht gleich sind, durch Einschaltung der Neusilberspiralen bis

- 449 c) Zweckmässiger ordnet man die Wheatstone'sche Drahtcombination jetzt fast immer nach folgendem Schema an. Man bedient sich eines Rheostaten, der nur aus einem zwischen den beiden kupfernen Klemmen A und C über einer vor ihm isolirten Theilung ausgespannten, etwa 1 m langen Platin-, oder Neusilber-, oder besser Nickel-, oder Manganindrahte, Fig. 164, dem Messdrahte, besteht, auf welchem ein schwach abgerundeter und mit einem Platindraht eingelegter Steg L von Messingblech schleift, der auf einem neben dem Draht befindlichen getheilten Schlitten verschiebbar ist. Die Längen des Rheostatendrahtes zwischen A und L und L und C lassen sich so genau messen. Man verbindet die Pole einer Säule S durch Leitungsdrähte mit den Klemmen A und C . Zugleich verbindet man die Klemme A mit dem auf eine zweckmässige Weise eingespannten, zu untersuchenden Draht DE und die Klemme C mit dem Normaldraht bzw. einem Rheostaten HG . Die anderen Enden von HG und DE werden mit dem einen Ende I des Drahtes eines Galvanometers verbunden, dessen anderes Ende mit der Klemmschraube des Steges L vereint wird. Die Verbindungen von A

zur Einstellung des Galvanometers auf Null ihren Unterschied bis auf 0,002 Proc. bestimmen. Nach der Einstellung können S und R durch einen Umschalter mit einander vertauscht werden. Muss sodann, um das Galvanometer auf Null zu bringen, eine Aenderung der Einstellung vorgenommen werden, so ergibt sich, ob S verlängert oder verkürzt werden muss, damit beim Umlegen des Umschalters bei gleich bleibender Lage das Galvanometer auf Null bleibt. Die

Fig. 163.



Leitung zur Säule ZK_1BY wird bei K_1 durch einen Schlüssel eine kurze Zeit geschlossen und gleich darauf die Leitung zum Galvanometer bei K , um dadurch die Wirkung etwaiger Inductionsströme in den Spiralen auf das Galvanometer zu vermeiden. Der von Fleeming Jenkin für diese Drahtcombination vorgeschlagene Name, „elektrische Wage“, kann leicht zu Missverständnissen führen, da schon ein anderer Apparat denselben Namen führt.

nommen ist, so wählen, dass sein Widerstand von dem des zu untersuchenden Drahtes nicht sehr verschieden ist, aber auch AL und LC von einander nicht zu sehr abweichen und somit der Contact L etwa auf die Mitte des Messdrahtes eingestellt werden muss.

Hierbei wird mit dem dem Rheostaten R entnommenen Normal- 450
widerstand der Widerstand W des zu messenden Drahtes nicht allein, sondern der des letzteren plus dem der Zuleitungsdrähte w , d. h. $AD + EF$, also $W + w$ verglichen. Um beide Werthe getrennt zu finden, schlägt man folgendes Verfahren ein.

Bei der Nullstellung des Galvanometers mögen sich die beiden Abtheilungen des Messdrahtes wie $a_1 : b_1$ verhalten, so dass

$$W + w : R = a_1 : b_1.$$

Vertauscht man den Rheostaten mit dem Widerstande, so dass ersterer zwischen D und E , letzterer zwischen G und H eingeschaltet ist, so sei das Verhältniss der Abtheilungen des Messdrahtes $a_2 : b_2$. Dann ist

$$W : R + w = a_2 : b_2.$$

Aus beiden Proportionen folgt

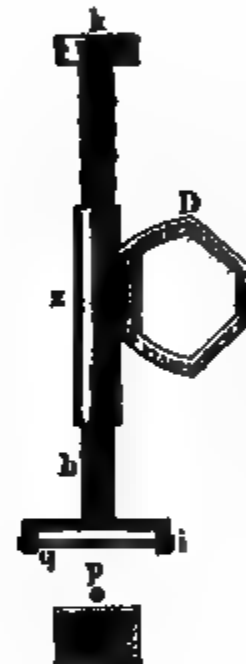
$$w = R \frac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{(a_2 + b_2) b_1}.$$

451

d) In genauerer Ausführung nimmt der zu dieser Drahtcombination (welche häufig als die Kirchhoff-Wheatstone'sche bezeichnet wird) verwendete Rheostat nach meiner Construction etwa folgende Gestalt an.

Auf einem Brett, Fig. 165, ist ein Messdraht p zwischen zwei Kupferplatten a und b von etwa 1 cm Dicke gespannt. An der Platte b ist er direct durch eine aufgeschraubte Kupferplatte befestigt; an der Platte a ebenso, nachdem er durch eine Schraube c genügend gespannt ist. Der Draht p ruht auf einem Streifen von Hartgummi. Die beiden Kupfer-

Fig. 166.



platten a und b sind durch einen 3 cm breiten und 1 cm dicken Kupferstreifen d mit einander verbunden, der indessen bei e , f und g durchschnitten ist. Die einzelnen Theile sind durch Elfenbeinplatten an einander gehalten. Die Kupferplatten a und b , sowie die Theile ef , fg des Kupferstreifens tragen an den Trennungsstellen Klemmschrauben 1 bis 6, und sind ebendasselbe mittelst eingeschraubter und eingelötheter, 6 mm dicker Kupferdrähte mit den Quecksilbernäpfen 1 bis 6 verbunden.

durch welche vermittelt eingelegter Bügel von 6 mm dickem, unten amalgamirtem Kupferdraht die Verbindung der Stücke beliebig hergestellt werden kann. Neben dem Platindraht p befindet sich auf zwei etwa 4 cm hohen, festen, rechtwinklig gebogenen und mit Klemmschrauben versehenen Messinglagern U , ein dem Draht paralleles, in Millimeter getheiltes Messingprisma, auf welchem sich ein durch eine Mikrometerschraube einstellbarer Messingschlitten E mit Nonius verschieben lässt. Derselbe trägt über dem Platindraht p eine verticale Messinghülse z , Fig. 166, von etwa 4 mm Durchmesser. In dieser lässt sich ein verticaler Messingdraht k verschieben, der durch einen Stift, welcher in

Fig. 165.

einem seitlichen Schlitz s der Hülse z läuft, an der Drehung gehindert ist. Der Draht h trägt oben einen Elfenbeinknopf k und wird durch eine Feder nach oben gehalten. Unten trägt er einen kleinen Messingbügel i , in dem ein gegen die Richtung des Drahtes p senkrechter, 1 mm dicker Platindraht q straff ausgespannt ist. Zwischen Bügel und Draht ist eine dünne Elfenbeinplatte eingelegt, die nur an der mittleren Stelle über dem Draht q ein wenig ausgefeilt ist, so dass beim Hinabdrücken des Knopfes k der Draht q den Draht p frei berührt ¹⁾.

Für weniger genaue Versuche kann man sich an Stelle der Quecksilbernäpfe 1 bis 6 zu den Verbindungen der entsprechenden Klemmschrauben bedienen.

Dem Messdrahte giebt man zweckmässig von Klemme zu Klemme genau die Länge von 1000 mm. Um ihn vor Luftströmungen zu schützen, welche seine Temperatur ändern können, wird er mit einem halbcylindrischen Netz von Messinggaze umgeben, welches auf das Brett des Apparates zu beiden Seiten des Drahtes festgeschraubt ist und die Metalltheile des Apparates nirgends berührt. Oben ist das Netz der Länge nach aufgeschlitzt, so dass der Stab h ohne Berührung durch den Schlitz hin- und hergeführt werden kann. Wird nur ein Theil des Messdrahtes gebraucht, so bedeckt man den Schlitz an den übrigen Stellen gleichfalls mit einem Deckel von Drahtnetz. Eventuell kann man auch durch Löcher im Brett einen Strom von Luft von constanter Temperatur unter das Netz blasen.

Als Messdraht wählt man einen Draht, der hart genug ist, um durch das Auflegen des Drahtes am Schieber nicht verändert zu werden, der mit der Zeit möglichst wenige Aenderungen erleidet, in seiner ganzen Länge möglichst homogen ist, dessen Leitungswiderstand sich bei Temperaturänderungen möglichst wenig verändert, oder der einen möglichst kleinen Temperaturcoefficienten $\varrho = \Delta r / r$ (relative Aenderung Δr des Leitungswiderstandes r bei Temperaturänderungen von 1° C.) besitzt.

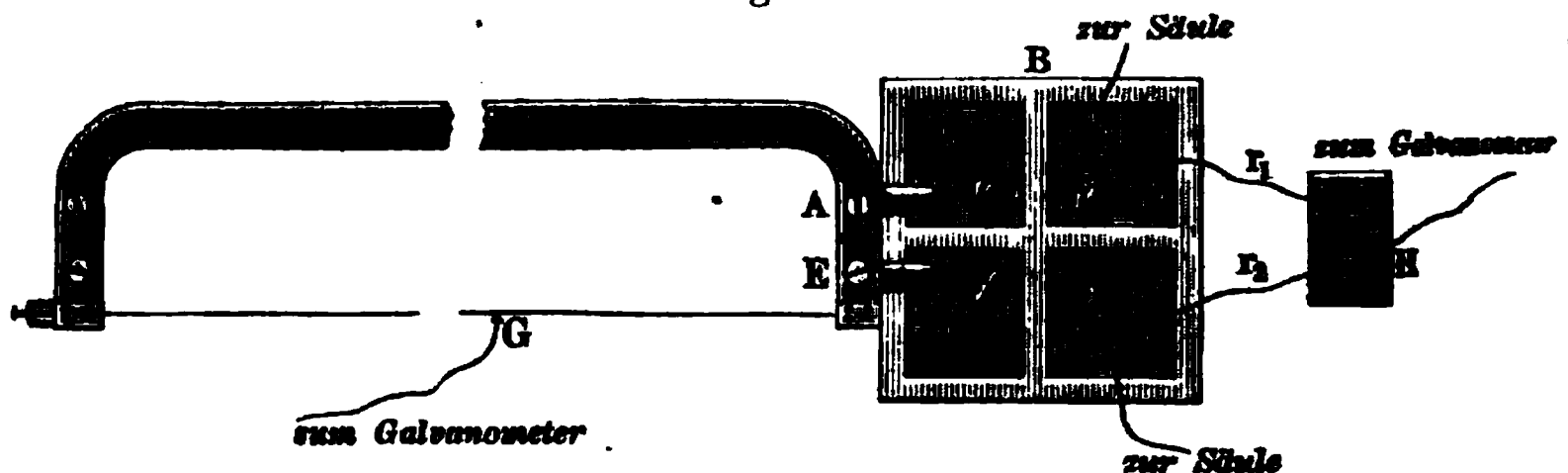
Danach sind die reinen Metalle nicht zu verwenden, deren Temperaturcoefficienten relativ hoch sind, wohl aber Drähte aus Legirungen, wie Neusilber ($\varrho = 0,044$), Nickelin ($\varrho = 0,0003$), Platinoid ($\varrho = 0,02$), Platiniridium mit 15 Proc. Iridium ($\varrho = 0,0007$), dessen Oberfläche sich an der Luft nicht oxydirt, oder aus Manganin ($\varrho = 0,00004$) zu verwenden.

¹⁾ Für gewisse Fälle (Bestimmung elektromotorischer Kräfte) ist es nöthig, die den Stab h hebende Feder mit einer anderen zu vertauschen, die ihn hinabdrückt. Diese Feder wird dann zwischen dem Bügel i und der Hülse h eingesetzt. Um den Stab h auch hierbei dauernd nach oben halten zu können, so dass beim Schieben des Schiebers D der Draht q nicht auf Draht p schleift, hat der Schlitz s oben eine seitliche Ausfeilung, in welche sich bei einer kleinen seitlichen Drehung des Stabes h der an demselben befestigte, in dem Schlitz s laufende Stift einlegt. — Eine andere Construction der Wheatstone'schen Brücke s. H. Meyer, Wied. Ann. 22, 460, 1884. Hartmann und Braun, Elektrotechn. Rundschau 1888, Nr. 1.

452 Um mit dieser Brücke Widerstände unter einander zu vergleichen, dient folgende Vorrichtung¹⁾:

A und E (Fig. 167) sind die Enden des Kupferstreifens und des einen dicken Kupferstückes, in welches das eine Ende des Messdrahtes

Fig. 167.



eingeschraubt ist. Vor demselben ist ein durch isolirende Querwände in vier Abtheilungen getheilter, überall dick mit geschmolzenem Schellack überzogener Kasten B von trockenem Buchsbaumholz oder Hartgummi auf-

Fig. 168.

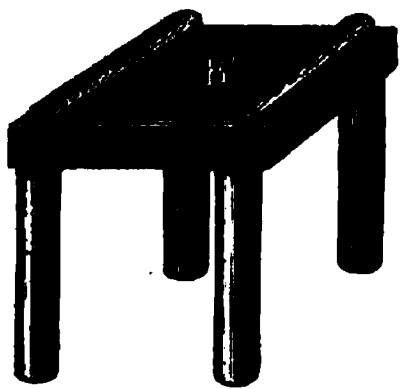
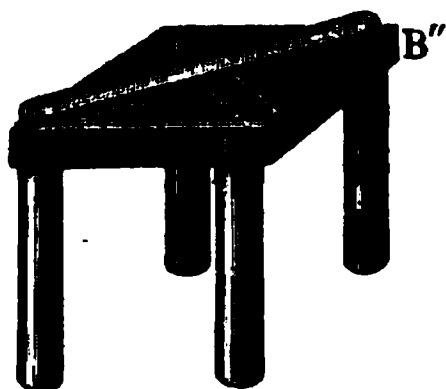


Fig. 169.



gestellt, welcher mit einem, über jeder Abtheilung von drei Löchern α bis μ durchbohrten Deckel bedeckt ist. In die Löcher ε und ζ senken sich zwei 6 mm dicke, von A und E kommende amalgamirte Kupferbügel.

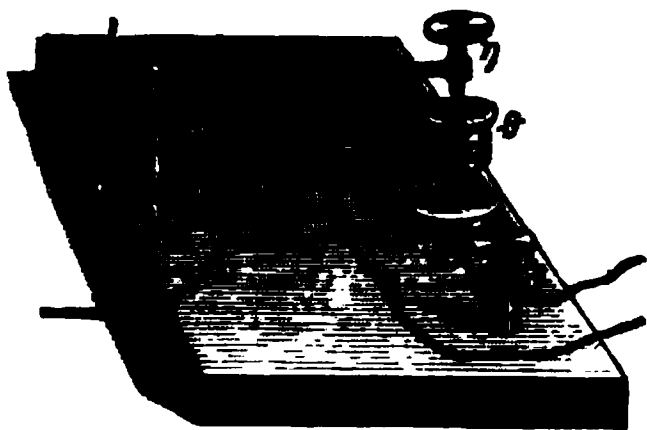
Die Enden der zu vergleichenden Widerstände r_1 und r_2 werden mit dicken, amalgamirten Kupferbügeln verbunden, deren amalgamirte Enden dicht neben einander in einen dick mit Schellack lackirten Holz- oder Hartgummitrog D mit dreifach durchbohrtem Deckel voll Quecksilber eintauchen. Dicht neben dieselben wird ein dritter amalgamirter Kupferbügel H eingesenkt, welcher mit dem Galvanometer in Verbindung steht. Die an den anderen Enden der Widerstände r_1 und r_2 befestigten Bügel tauchen in die Löcher λ und μ . In die Löcher α und β werden die von einer Noë'schen, mittelst einer sehr kleinen Flamme schwach erwärmten Thermosäule kommenden Leitungen eingesetzt, zwischen α und β , sowie γ und δ dicke Kupferbügel, welche an den Brettern B' und B'' (Fig. 168 u. 169) befestigt sind und entweder direct α mit β und γ mit δ , oder gekreuzt α mit δ und β mit γ verbinden. In den von der Säule kommenden Theil der Leitung, sowie in die das Galvanometer enthaltende Brückenleitung ist ein Doppelschlüssel eingesetzt, welcher beide schnell nach einander schliesst und öffnet. Es

¹⁾ G. Wiedemann (Ohmbestimmung), Abh. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, Phys. Classe, 1884, Abh. III. Wied. Ann. 42, 227, 425, 1891.

ist dies namentlich bei Gegenwart spiralförmig gewundener Leiter nöthig, um den Einfluss der Extraströme zu vermeiden.

Dieser Doppelschlüssel ist in Fig. 170 besonders abgebildet. Er besteht aus einem Brett von Ebonit, in welchem vier Klemmschrauben $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ befestigt sind. Zwischen denselben sind zwei starke über

Fig. 170.



einander liegende Messingfedern ε und ζ angebracht, von denen die obere ε eine durch eine Metallschraube verstellbare, unten gut amalgamirte Messingspitze η trägt, welche bei dem Herunterdrücken der Feder in einen auf Feder ζ befestigten, oben bis auf ein Loch zum Durchlassen der Spitze geschlossenen metallenen Quecksilbernaf ϑ taucht. Unterhalb des

Napfes, durch ein Ebonitstück isolirt, ist an der Feder ζ eine Platinspitze i angebracht, unter welcher auf dem Ebonitbrett ein an einer Schraube hoch- und niederzustellendes Platinblech k angebracht ist. Feder ε ist an ihrem Lager mit Klemmschraube α , Feder ζ mit β , die Spitze i durch einen an der Feder ζ entlang geführten, von ihr isolirten Draht mit γ , und Platinblech k mit δ verbunden. Mittelst der Klemmschrauben α und β werden die Federn ε und ζ in den Schliessungszweig der Säule, mittelst γ und δ Feder γ und Quecksilbernaf k in den des Galvanometers eingefügt. Werden die Federn durch den Knopf η hinuntergedrückt, so werden beide Zweige nach einander geschlossen. Dies Hinunterdrücken geschieht nur momentan nach der Einstellung des Schiebers auf dem Messdraht, um zu sehen, ob das Galvanometer dabei keinen Ausschlag giebt.

Der Widerstand der dicken Kupferbügel an den Brettern E und F ist vollständig zu vernachlässigen.

Hat man vielfach Widerstände mit einander zu vergleichen, so ist es lästig, jedesmal das Verhältniss der beiden Abtheilungen des Messdrahtes $a : 1000 - a$ zu berechnen. Die sehr bequemen Hülftafeln von Obach geben für verschiedene Werthe a dasselbe direct¹⁾.

Bei Ausführung der Widerstandsmessungen mit diesem Apparat 453 muss man das Verhältniss der beiden Abtheilungen des Messdrahtes, also seine Länge und die seiner einen Abtheilung kennen. Die erste Messung hat eine gewisse Schwierigkeit; man kann sie umgehen, wenn man die Verbindung des zu messenden Widerstandes w_2 und des Normalwiderstandes w_1 mit den Enden des Rheostatendrahtes durch

¹⁾ Obach, Hülftafeln für Messung elektrischer Leitungswiderstände mittelst der Kirchhoff-Wheatstone'schen Drahtcombination, München, Oldenbourg, 1879.

$$s = \sqrt{\frac{d_1 d_2 d_3}{d_1 + d_2 + d_3}}.$$

Zweckmässig nimmt man annähernd $w_2 = \sqrt{w_1 w_3}$.

Um die Umschaltung der Verbindungen der Widerstände w_1 und w_2 455 mit dem Rheostat vorzunehmen, haben Siemens und nach ihm Dehms (l. c.) einen besonderen Umschalter angewendet:

In ein Brett von Hartgummi, Fig. 171, sind sechs mit Quecksilber gefüllte Löcher I bis VI eingebohrt. In der Mitte derselben steht eine Elfenbeinaxe, auf der sich ein Arm C von Hartgummi verschiebt. Zwei

Fig. 171.

daran befestigte, unten verwickelte Bügel A und B von 6 mm starkem Kupferdraht tauchen je nach der Stellung des Armes C in die Löcher II und IV sowie I und III, oder I und II sowie III und IV ein. Die Löcher II und VII sowie III und VIII sind gleichfalls durch starke, unten verwickelte Kupferbügel verbunden; ebenso V und IV und VI und IV. An die Bügel A und B sind die zum Galvanometer führenden Drähte angeschraubt; mit V und I werden die einen Enden der zu vergleichenden Widerstände w_1 und w_2 mittelst sehr starker Kupferdrähte ver-

unden, ihre anderen Enden sind direct unter einander und mit dem einen Pol der Säule in Verbindung. Die Quecksilbernäpfe VII, IV und VIII sind halb mit einer Hartgummiplatte k bedeckt, durch welche die amalgamirten Enden r_1 r_2 der zum Messdraht führenden Kupferdrähte in die Löcher VII und VIII hineingesenkt sind. Steht der Arm C, wie in der Figur, so ist das Ende des Widerstandes w_1 mit dem Ende r_1 des Messdrahtes verbunden; wird der Bügel um 90° gedreht, so ist r_1 mit w_2 verbunden. Zwei Stahlstifte, die an C angebracht sind und gegen einen in das untere Brett eingeschraubten Stift gegenschieben, gestatten, diese Drehung sehr sicher vorzunehmen.

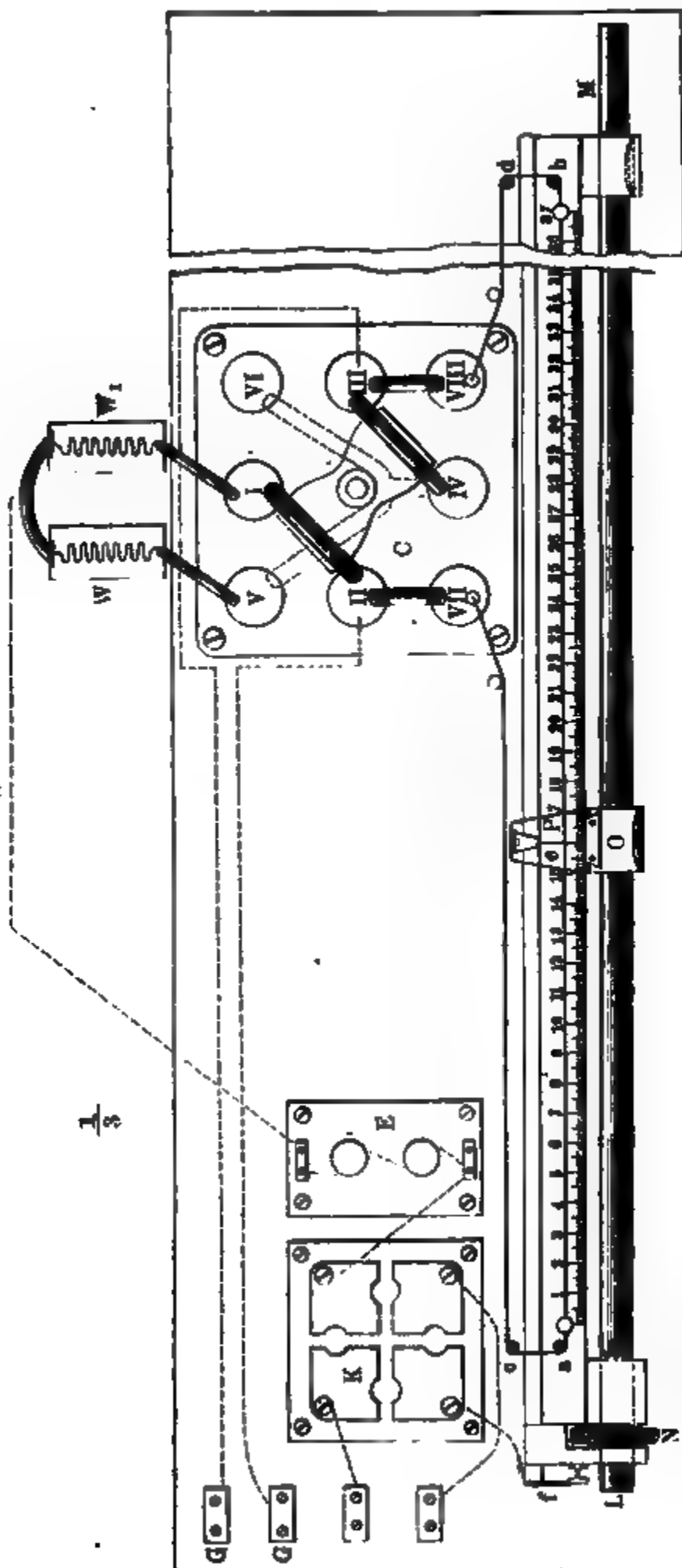
Da man bei der §. 449 beschriebenen Methode der Widerstands- 456 bestimmung mittelst der Wheatstone'schen Drahtcombination nur die Verschiebung des die Leitung vermittelnden Steges auf dem Messdraht

zu messen braucht, genügt es für die meisten Fälle, falls die zu vergleichenden Widerstände nicht sehr viel von einander verschieden sind,

nur den mittleren Theil des Messdrahtes gerade auszuspannen.

Man kann dadurch den Apparat viel kürzer herstellen. In dieser Weise ändert Siemens¹⁾ die Drahtcombination ab, indem er den Messdraht in seinem mittleren Theile zwischen zwei Elfenbeinknöpfchen, *a, b*, Fig. 172, ausspannt, welche auf eine feste Eisenschiene aufgesetzt sind. Sie werden daselbst durch Siegelack befestigt. Die Enden des Drahtes werden um die Knöpfchen *c* und *d* gelegt, auf der Kautschukplatte *k* des im vorigen Paragraphen beschriebenen Commutators *C* mit Paraffin festgekittet und durch starke angelöthete Kupferdrähte mit den Quecksilbernäpfen *VII* und *VIII* verbunden.

Fig. 172.



¹⁾ Dehms, Br. Zeitschr. 13, 254, 1866.

Parallel dem Draht geht durch zwei an der Eisenschiene befestigte Winkelstücke ein runder Messingstab LM von 15 mm Durchmesser hindurch, der durch die Schraube N hin- und hergezogen werden kann. Seine Drehung in den Löchern der Schiene wird durch einen Vorsprung verhindert, der sich in eine der Länge nach daselbst in den Stab gefeilte Nuth einsetzt. Auf dem Stabe verschiebt sich ein Messingschieber mit Nonius O , der ein \cap förmig gebogenes federndes Blech P trägt, zwischen welchem und dem Schieber ein Platindraht e in normaler Richtung zu Draht ab ausgespannt ist. Durch die Elasticität des Bleches P wird Draht e von unten gegen den Draht ab gegengedrückt. Unter dem Nonius befindet sich eine Theilung, an der man die Stellung des Platindrahtes e ablesen kann, welche durch directe Verstellung des Schiebers O oder durch Drehen der Schraube N regulirt wird. Das Ende L des Stabes LM steht durch den Schlüssel f mit dem Stöpselumschalter K in Verbindung, der andererseits mit der Verbindungsstelle der zwei zu vergleichenden Widerstände W und W_1 und mit den Polen der Batterie verbunden ist. Die Widerstände W und W_1 sind an ihren nicht vereinten Enden mit den Löchern V und I des Commutators C durch dicke Kupferdrähte, die Löcher II und III derselben mit dem Galvanometer durch die Klemmen $G G$ verbunden.

Zwischen die Löcher II und VII , sowie III und $VIII$ des Commutators werden gleich dicke Kupferbügel gelegt, wenn die zu vergleichenden Widerstände W und W_1 einander nahe gleich sind, sonst kann man den einen Bügel durch einen Draht R von grösserem Widerstande ersetzen. Derselbe wird in der Hälfte zusammengelegt, und beide Hälften werden, ohne einander zu berühren, neben einander (um Inductionsströme zu vermeiden) auf eine erwärmte Paraffinkerze gewunden, sodann mit Paraffin bedeckt und in eine Metallhülse eingeschlossen. Die Enden des Drahtes werden mit dicken Kupferdrähten verlöthet, die durch ein Stück Hartgummi hindurchgehen. Dieser Draht verlängert dann einseitig den Messdraht. Durch den Commutator C kann man die Stelle der Widerstände W und W_1 in der Schliessung vertauschen, wobei, wenn sie nicht gleich sind, auch der Draht R mit dem gegenüberliegenden Bügel vertauscht wird. Man stellt jedesmal zuerst den Schieber mit dem Platindraht e ein und schliesst momentan durch Andrücken des Schlüssels f den Strom, bis das Galvanometer keinen Ausschlag mehr giebt. Um den Einfluss von Thermoströmen zu vermeiden, leitet man dabei durch den Gyrotrop K den Strom der Batterie in abwechselnder Richtung durch den Apparat.

Ein Elektromagnet E , der in den Schliessungskreis der Säule eingeschaltet ist, giebt beim Anziehen seines Ankers durch das dabei erfolgende Geräusch an, ob auch in der That ein Strom durch den Apparat circulirt¹⁾.

¹⁾ Zur Ausführung dieser Bestimmungen siehe auch den Universalcompensator von Beetz, w. u. — Eine Form der Brücke, bei der der Messdraht kreisförmig auf einer getheilten Ebonitplatte befestigt ist und die Leitung

Selbstverständlich sind bei Ausführungen der Messungen nach diesen Methoden alle Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, welche wir schon §. 438 erwähnt haben. Namentlich ist auch die Erwärmung der Drähte und sind Inductionswirkungen in ihnen zu vermeiden, wodurch die Resultate geändert werden.

Eine weitere, zweckmässige, auf denselben Principien beruhende Methode von F. Kohlrausch, welche ebenso gut für die Widerstandsbestimmungen der Elektrolyte, wie für die der metallischen Leiter verwendet werden kann, werden wir bei den Methoden zur Bestimmung des Widerstandes der Elektrolyte beschreiben.

In Betreff der Widerstandsmessung nach der beschriebenen Methode mittelst des für praktische Zwecke sehr bequemen Universalgalvanometers von W. Siemens vergl. Thl. III, das Capitel Galvanometer.

457 Will man sich nur im Allgemeinen über die Gleichförmigkeit des Messdrahtes unterrichten, so kann man durch denselben einen Strom leiten und einen Klotz mit zwei Schneiden über ihn hinwegführen, welche unter Einschaltung eines grossen Widerstandes mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbunden sind. Der Ausschlag desselben, etwa 100 Scalentheile, muss möglichst constant bleiben ¹⁾).

458 Zur genaueren Graduirung des Messdrahtes der Drahtcombination kann man auf je zwei Stellen *A* und *B* desselben zwei Quecksilbernäpfe mit diametral geschlitztem Boden aufsetzen, dieselben mit den Polen der Säule, sowie mit zwei vorher auf ihre völlige Gleichheit geprüften Drähten und letztere am freien Ende *C* unter einander, endlich *C* und einen Punkt *E* des Messdrahtes zwischen *A* und *B* mit dem Galvanometer verbinden. Ist der Strom in demselben Null, so sind die Widerstände $AE = EB$. So schreitet man auf dem Drahte fort ²⁾).

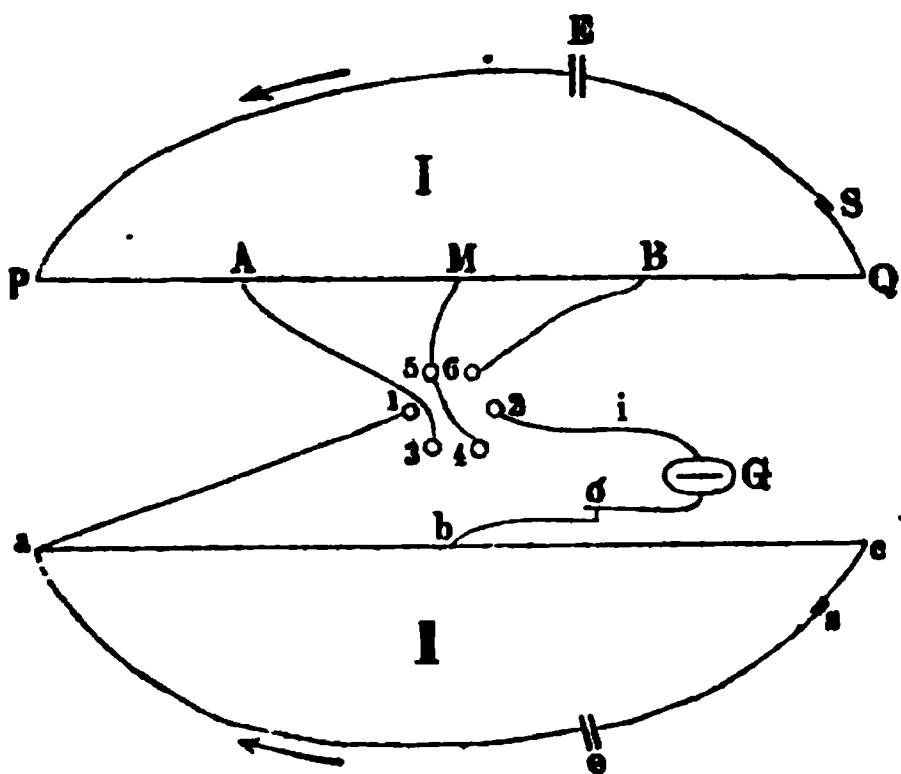
Zweckmässiger verbindet man nach Strouhal und Barus ³⁾ die mit den Polen der Säule communicirenden Enden des Messdrahtes mit einer Reihe von *n* hinter einander geschalteten, nahezu gleichen Drahtlängen 1 bis *n* und verschiebt auf dem Messdrahte von seinem ersten Ende *A* an einen Schieber, der mit einem Galvanometer verbunden ist, welches andererseits mit der Verbindungsstelle der Drahtlängen 1, 2 verbunden wird, bis das Galvanometer keinen Ausschlag giebt.

zur Brücke durch einen Metallarm vermittelt wird, welcher um eine Metallspindel im Mittelpunkte der Platte drehbar ist und an einer kurzen Messingfeder als Contact ein sehr kleines, auf den Draht aufzusetzendes Platiniridiumprisma, sowie einen auf der Theilung spielenden Nonius trägt, s. J. A. Fleming, Phil. Mag. [5] 9, 109, 1880; Beibl. 4, 139; vergl. auch das Capitel „Bestimmung der elektromotorischen Kraft“. S. auch den Apparat von Popper, wo an Stelle des Messdrahtes Kupfervitriollösung in einer Hartgummiröhre verwendet wird, Centralbl. f. Elektrotechn. 10, 891, 1888. Beibl. 13, 232. — ¹⁾ F. Braun, Centralanz. f. Optik und Mechanik 4, 134, 1883; Beibl. 7, 776. — ²⁾ Maggi, Nature 3, 423, 1879; Beibl. 4, 61. — ³⁾ Strouhal u. Barus, Wied. Ann. 10, 326, 1880.

Dann vertauscht man die Drähte 1 und 2, verbindet nach einander das Galvanometer mit den Contactstellen der Drähte 2, 1 und 1, 3 und stellt den Schieber auf diejenigen Stellen B und C , wobei das Galvanometer auf Null steht. Dann sind $AB, BC \dots$ alle demselben Widerstande des Drahtes 1 proportional.

In etwas anderer Weise wird nach H. v. Helmholtz¹⁾ die Calibrirung des Messdrahtes vorgenommen. Der zu calibrirende Draht PQ , Fig. 173, wird in den bei S mit einem Schlüssel versehenen

Fig. 173.



Stromkreis der constanten Kette E eingefügt, ein zweiter Hilfsdraht ac in den mit dem Schlüssel s versehenen Kreis der constanten Kette e . Das Ende a von ac und ein passend gewählter Punkt b desselben sind mit den Quecksilbernäpfen 1 und 2 einer Pohl'schen Wippe verbunden, b unter Einschaltung eines Schlüssels σ und eines Galvanometers G ; zwei Punkte A und B auf PQ mit den Näpfen 1 und 6 derselben.

Soll der Widerstand von AB halbiert werden, so verschiebt man darauf einen Contact M , welcher mit den Näpfen 4 und 5 verbunden ist, bis der Ausschlag von G bei jeder Lage der Wippe verschwindet. In beiden Fällen ist die Potentialdifferenz zwischen A und M , bzw. B und M gleich der zwischen a und b . Die Contacts bei A, B, M werden durch dünne Neusilberdrähte gebildet, welche PQ kreuzen, auf einem mit einem schweren Bleigewichte belasteten Rahmen aufgespannt und mit dickeren, mit der Kupferdrahtleitung verbundenen Neusilberdrähten verbunden sind. Ihre Stellung wird an der Scala durch eine Linse abgelesen.

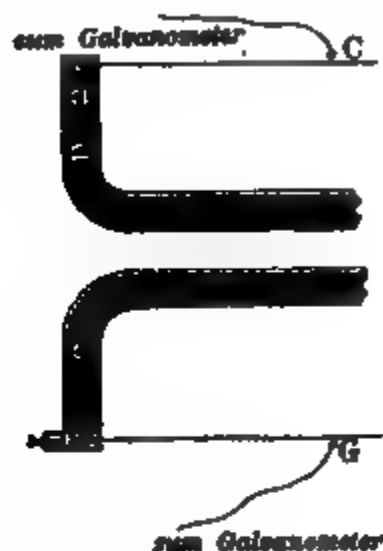
Eine einfache, von Carey Foster²⁾ angegebene Methode zur Cali- 459
brirung beruht auf einem Princip, welches ich später unabhängig von demselben in der folgenden etwas abgeänderten Form verwendet habe³⁾.

Neben der Brücke mit dem Messdraht G wird eine zweite ungetheilte Brücke mit dem Draht C , Fig. 174, aufgestellt, deren Enden durch dicke und amalgamirte Kupferbügel mit den Löchern λ und μ (des Apparates Fig. 167, §. 452) verbunden sind⁴⁾. Auf dem Draht derselben

¹⁾ Giese, Wied. Ann. 11, 443, 1880. — ²⁾ Carey Foster, Wied. Ann. 26, 239, 1885; vergl. auch Carey Foster u. O. Lodge, Phil. Mag. (l. c.) 49, 368, 1875. — ³⁾ G. Wiedemann, Wied. Ann. 42, 227, 425, 1891. — ⁴⁾ Aehnlich auch Ascoli, Rend. della R. Accad. dei Lincei, 1. März 1885, p. 197; Beibl. 9, 586. — Eine andere Methode auch von Heerwagen, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 9, 165, 1889. Beibl. 13, 708.

verschiebt sich eine Schneide C von Messing. Ausserdem sind an einem viereckigen Ebonitbrett B , Fig. 175, 6 mm dicke, unten amalgamirte Kupferfüsse l, m, n, o befestigt, welche in die in den Ecken

Fig. 174.



eines Quadrats stehenden Löcher $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ hineinpassen. Die Füsse l und m sind oben durch ein dickes Kupferblech, n und o durch einen

Fig. 175.



in einem Glase voll Paraffinöl befindlichen, zickzackförmig zusammengelegten, überspannten Manganindraht verbunden, dessen Widerstand etwa dem von 30 bis 50 mm des Messdrahtes gleich ist. In die Löcher ι und κ werden zwei mit den Polen einer Säule verbundene, amalgamirte, dicke Kupferdrähte eingesetzt.

Zuerst wird in das Loch ϑ ein dicker amalgamirter Kupferstab eingesenkt, und dieser, sowie der Contact C mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbunden. Der Einsatz B wird so gestellt, dass der Manganindraht zwischen γ und δ , der dicke Kupferbügel zwischen α und β liegt; der Contact G der Messbrücke kann geöffnet bleiben. In den Schliessungskreis der Säule, sowie in die das Galvanometer enthaltende Brückenleitung wird der Doppelschlüssel, Fig. 170, eingefügt, durch welchen zuerst der zweite, dann der erste dieser Zweige geschlossen wird. Der Contact C der Hilfsbrücke wird verstellt, bis die Nadel des Galvanometers bei der Schliessung auf Null steht. Dann wird der Einsatz B um 180° gedreht, dass der Manganindraht zwischen α und β , der Kupferbügel zwischen γ und δ liegt. Darauf wird der Kupferstab aus ϑ entfernt, dafür aber der Contact G der Messbrücke mit dem Galvanometer verbunden und verschoben, bis dasselbe auf Null einsteht. Der Widerstand des Stückes des Messdrahtes von G bis zum Ende E und der Zuleitung bis zu ϑ ist dann dem des Manganindrahtes gleich. Wiederum wird Einsatz B um 180° zurückgedreht, der Neusilberdraht dadurch zwischen γ und δ eingefügt und der Contact C der Hilfsbrücke

bis zur Nullstellung des Galvanometers verschoben. Durch Drehen des Einsatzes B wird darauf der Neusilberdraht zwischen α und β gebracht und durch Verstellen des Contactes G das Galvanometer wieder auf Null eingestellt u. s. f.

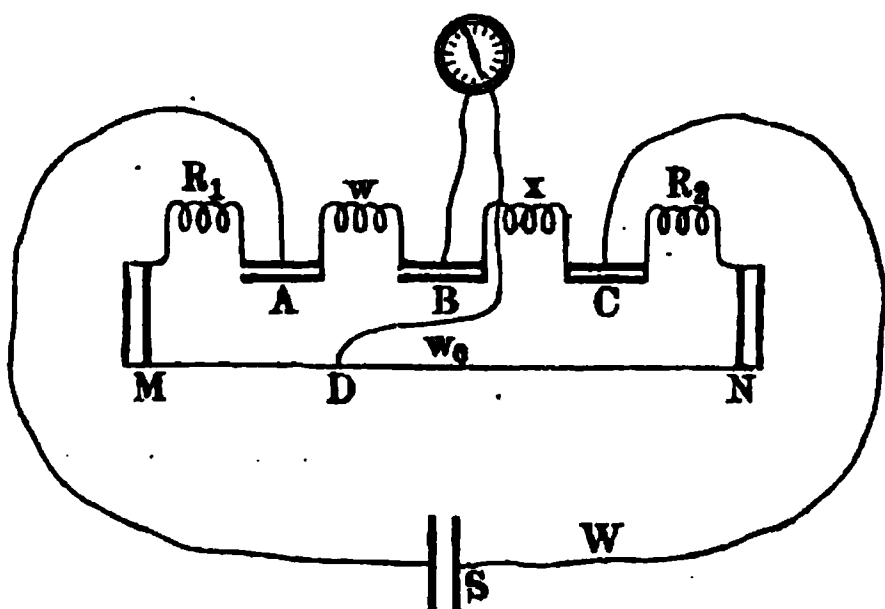
Zweckmässig bedient man sich bei der Methode mittelst des **460** Differentialgalvanometers und der Wheatstone'schen Brücke zur Erzeugung der Ströme eines Weber'schen Inductors (s. Thl. IV, das Capitel Induction), bei dessen momentanen und abwechselnd gerichteten schwachen Strömen die Erwärmungen der Leitungsdrähte und störenden thermoelektromotorischen Kräfte an den Contactstellen der heterogenen Leiter fast ganz verschwinden. Man lässt dann die Ströme in ihrer Richtung nach dem Principe der Multiplicationsmethode bei den abwechselnd gerichteten Schwingungen der Magnetnadel des strommessenden Galvanometers alterniren (vgl. die Capitel Tangentenbussole und Galvanometer). Bei Anwendung der Wheatstone'schen Brücke kann man hierbei in den ungetheilten Stromkreis die bifilar aufgehängte Rolle, in die Brücke die feste Rolle eines Bifilarelektrodynamometers (s. Thl. II, das Capitel Elektrodynamik) bringen, bei welcher Verbindung die alternirenden Ströme doch eine einseitige Ablenkung hervorrufen¹⁾.

Noch besser kann man statt des Elektrodynamometers ein Telephon in die Brückenleitung einschalten und den Strom in der Hauptschliessung häufig schliessen und unterbrechen; eventuell einen Inductionsapparat, z. B. einen kleinen Schlittenapparat nach E. du Bois-Reymond zur Erzeugung desselben verwenden. An dem Verschwinden der Töne in dem Telephon erkennt man das Verschwinden des Stromes. Man kann dabei sehr schwache Ströme verwenden und so Erwärmungen u. s. f. der Leiter vermeiden. Indess hat man Sorge zu tragen, dass nicht etwa die Erschütterungen bei den Schliessungen und Oeffnungen des inducirenden Stromes sich mechanisch bis zum Telephon übertragen. Durch Ersetzung der Kette durch einen Draht kann man sich überzeugen, ob dieser störende Einfluss eliminirt ist. Auch verbindet man hierbei besser die Kette mit dem auf dem Messdrahte schleifenden Drahte²⁾. Besitzen die zu vergleichenden Leiter Selbstinduction, bestehen sie z. B. aus Spiralen, in denen bei jedem Stromwechsel Inductionsströme entstehen, und will man doch das Telephon verwenden, so wendet man constante Ströme an, und unterbricht den das Telephon enthaltenden Brückendraht abwechselnd durch einen einfachen Unterbrecher oder einen Commutator. Die Stromlosigkeit der Brücke zeigt sich durch Schweigen des Telephons an; im gegentheiligen Falle wird ein knackendes Geräusch (bei langsamen Unterbrechungen) erzeugt, welches charakteristischer ist, als der Ton bei häufigen Unterbrechungen³⁾. (Das Weitere s. §. 489.)

¹⁾ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 142, 418, 1871. — ²⁾ H. Tomlinson, Nature 17, 379, 1878; Beibl. 2, 297. — ³⁾ Popper, Zeitschr. f. Elektr. 1888, Heft 4; Beibl. 12, 677.

- 461 Für den Fall, dass man einen Widerstand x , Fig. 176, durch einen gleich grossen w compensiren will, seien in die beiden, diese Widerstände

Fig. 176.



enthaltenden Zweige noch die einander gleichen „Ballast“-widerstände $R_1 = R_2$ an beiden Enden des Messdrahtes MN eingefügt. BD sei die das Galvanometer enthaltende Brückenleitung mit dem Widerstande w_0 , S die Kette, deren Zweig $A S C$ den Widerstand W habe. Der Widerstand $A M D N C$ sei gleich L . Dann erhält man nach H. Weber¹⁾ die günstigsten

Bedingungen für die Messungen, die geringsten Fehler bei Aenderungen von L , w_0 , W , wenn

$$L = 2 \sqrt{w_0 x (2W + x) / (w_0 + 2x)}, \quad w_0 = 2Lx / (L + 2x), \quad W = 1/4 (L + 2x)$$

ist. Vertauscht man Säule und Galvanometer, so ist w_0 mit W zu vertauschen.

Sind z. B. W und w_0 gegeben, so giebt man den Ballastwiderständen R_1 und R_2 den Werth

$$R = \sqrt{w_0 x (2W + x) / (w_0 + 2x)} - 1/2 kl / q,$$

wo l die Länge, q der Querschnitt, k der specifische Widerstand des Messdrahtes ist.

Ist w_0 und die Säule in einer Anzahl beliebig zu gruppirender Elemente gegeben, so wird die Anordnung so getroffen, dass

$$L = \frac{x [w_0 + \sqrt{w_0 (9w_0 + 16x)}]}{w_0 + 2x}$$

$$W = 1/4 \frac{x [3w_0 + 4x + \sqrt{w_0 (9w_0 + 16x)}]}{w_0 + 2x}$$

ist.

Ist über L , W und w_0 frei zu verfügen, so macht man $L = 2x$ und $W = w_0 = x$. Sind x , w und L gegeben, so ist der vortheilhafteste Werth von w_0 gleich $L(w + x) / (L + w + x)$, oder, wenn man $L = a + b$ setzt, wo die Werthe a und b für die durch D begrenzten Theile von L gelten, $w_0 = (a + b)(w + x) / (a + b + w + x)$, wie schon Schwendler fand²⁾.

¹⁾ H. Weber, Wied. Ann. 30, 638, 1887. — ²⁾ Schwendler, Pogg. Ann. 130, 574, 1867. Brix' Zeitschr. 12, 77, 1866; 14, 32, 1867; Phil. Mag. [4] 31, 364, 1866; 33, 29, 1867. Die obige Rechnung ist unter der Voraus-

Beachtet man hierbei nur den Fehler in der Intensitätsmessung, sieht die Längenmessung als richtig an, und nennt die Widerstände $AR, MD = a$, $DNR, C = b$, so ist nach Heaviside¹⁾:

$$a = \sqrt{Ww_0}, \quad b = \sqrt{w_0 x(W+x)/(w_0+x)}, \quad w = \sqrt{Wx(w_0+x)/(W+x)}$$

zu nehmen.

Es hat keine Schwierigkeit²⁾, durch Rechnung die Empfindlichkeit 462 der I. bis V. besprochenen Methoden der Widerstandsbestimmung: 1) bei directer Ersetzung des zu untersuchenden Drahtes in der einfachen Schliessung der Säule durch eine messbare Länge des Normaldrahtes, 2) bei Anwendung des Differentialgalvanometers, 3) bei Anwendung der Wheatstone'schen Drahtcombination nach ihren verschiedenen Modificationen, zu bestimmen, wenn man über die Art der Leitung verschiedene Annahmen macht.

Bei Anwendung desselben Galvanometers bei den Methoden 1 und 2, wo im ersten Falle der Strom durch beide Windungsreihen des Galvanometers nach einander, im zweiten durch beide neben einander geleitet wird, ist bei Anwendung derselben Säule und Vernachlässigung der Widerstände der Verbindungsdrähte die Benutzung des Differentialgalvanometers um so mehr vorzuziehen, je grösser die Zahl seiner Drahtwindungen ist, da dann eine schwache Aenderung der Widerstände auf der einen Seite der Leitung schon eine grössere Ablenkung der Magnetnadel des Galvanometers hervorruft, als im ersten Falle.

Hierbei ist noch vorausgesetzt, dass eine gleiche Aenderung der Stromintensität im ersten und zweiten Falle auch in gleicher Weise auf die Magnetnadel des Galvanometers einwirkt. Da indess die Ausschläge derselben langsamer zunehmen, als die Stromintensität, so ist das Galvanometer empfindlicher, wenn die Nadel von ihrer Nulllage aus abgelenkt wird, als wenn sie, wie bei Anwendung der ersten Methode, eine bestimmte Ablenkung erhält. Nur bei Anwendung eines Spiegelgalvanometers, wo man überhaupt nur sehr kleine Ausschläge beobachtet, fällt dieser Uebelstand fort. So ist die zweite Methode der ersten in dieser Beziehung vorzuziehen. Auch hat sie den grossen Vortheil, dass die Messung von den bei der ersten Methode leicht möglichen Aenderungen der Stromintensität unabhängig ist. Dagegen hat sie den Uebelstand, dass es schwer ist, die Einwirkung der beiden Windungsreihen auf die Nadel des Galvanometers gleich zu machen, ein Uebelstand, der indess gleichfalls eliminirt werden kann. — Dieser Uebelstand fällt bei der Wheatstone'schen Drahtcombination fort. Auch hat man den Vor-

setzung geführt, dass die Dicke der Umspinnung des Drahtes des Galvanometers der Dicke des letzteren proportional oder verschwindend dünn ist ($a = 1$). Ist dies nicht der Fall, so treten complicirtere Berechnungen ein (vergl. Schwendler l. c.). — ¹⁾ Heaviside, Phil. Mag. [4] 45, 114, 1873. — ²⁾ Jacobi, Pogg. Ann. 78, 181, 1849.

theil, dass man von Aenderungen der Stromintensität während des Versuches unabhängig ist und dass die Nadel des Galvanometers auf den Nullpunkt eingestellt wird; man kann daher unter Beachtung der oben angeführten Bedingungen eine sehr grosse Genauigkeit erreichen.

463 Die Genauigkeit der Bestimmungen der Widerstände mittelst des Differentialgalvanometers und der Wheatstone'schen Drahtcombination ergiebt sich nach W. Weber¹⁾ aus folgenden Betrachtungen.

Behalten wir die Bezeichnungen des §. 442 bei, so wird bei Umwechselung der Einschaltung des zu untersuchenden Drahtes und des Rheostatendrahtes in die beiden Parallelzweige des Differentialgalvanometers die Genauigkeit der Methode durch das Verhältniss der kleinsten, mit Genauigkeit zu beobachtenden Differenz $A_{ab} - A_{ba}$ zu der entsprechenden Aenderung des Werthes der Differenz der Widerstände $b - a$ dargestellt. Sind die Werthe $b - a$, $m - n$, $\beta - \alpha$ klein, so ergiebt sich:

$$\frac{A_{ab} - A_{ba}}{e(b - a)} = \frac{2m}{(a + \alpha)(a + \alpha + 2r)},$$

also

$$\frac{b - a}{a} = \frac{(a + \alpha)(a + \alpha + 2r)}{2mae} (A_{ab} - A_{ba}).$$

Ist in den gegebenen Raum des Galvanometers ein Draht von der Länge Eins gewickelt, dessen Widerstand α_0 , dessen Drehungsmoment auf die Nadel m_0 ist, und wird derselbe durch einen Draht von μ facher Länge, aber nur dem μ ten Theil des Querschnittes ersetzt, so ist sein Widerstand $\alpha = \mu^2 \alpha_0$, das durch ihn ausgeübte Drehungsmoment $m = \mu m_0$. Bei Einführung dieser Werthe in die obige Formel findet man durch Differentiation den Werth von μ , welcher dem Maximalwerth von $(b - a)/a$ entspricht. Derselbe ist:

$$\mu = \sqrt{\left\{ \frac{r + a}{3\alpha_0} \left(2\sqrt{1 - \frac{3r^2}{4(r + a)^2}} - 1 \right) \right\}},$$

woraus sich

$$\alpha = \mu^2 \alpha_0 = \frac{1}{3} (r + a) \left\{ 2\sqrt{1 - \frac{3r^2}{4(r + a)^2}} - 1 \right\}$$

ergiebt. Je kleiner r im Verhältniss zu a ist, desto grösser wird die Genauigkeit; verschwindet r gegen a , so erhält man als Bedingung für die Erreichung des Maximums der Genauigkeit $\alpha = \frac{1}{3} a$, wo dann

$$\frac{b - a}{a} = \frac{8}{9} \frac{a}{me} (A_{ab} - A_{ba})$$

¹⁾ W. Weber, Zur Galvanometrie. Abhandl. d. k. Göttinger Gesellschaft, 1862, S. 61 u. flgde.

ist. — Wird der Strom nur durch die eine Windungsreihe des Galvanometers geleitet, so ist die Ablenkung $B = me/(a + \alpha + r)$. Ist r sehr klein, und wird $\alpha = \frac{1}{3}a$ genommen, so ist die Ablenkung:

$$B_0 = \frac{3}{4} \frac{me}{a} \quad \text{und} \quad \frac{b-a}{a} = \frac{2}{3} \frac{(A_{ab} - A_{ba})}{B_0}.$$

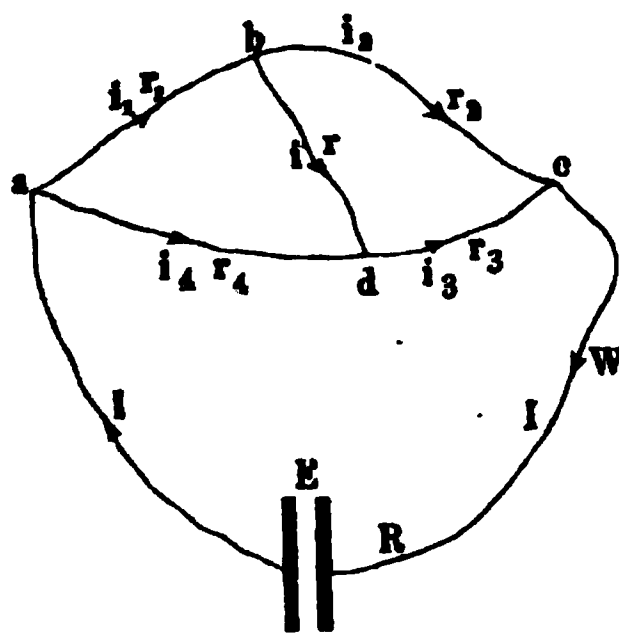
Man kann auf diese Weise die Genauigkeit der Messung der Widerstände bestimmen. — Da bei Anwendung von Spiegelbussolen $A_{ab} - A_{ba}$ leicht kleiner als $\frac{1}{2}$ Scalentheil gemacht werden kann, wenn durch dieselbe Kette oder selbst eine Kette von viel schwächerer elektromotorischer Kraft (z. B. $\frac{1}{10}$) an ihrer Stelle ein Ausschlag B_0 weit über 1000 Scalentheile erzielt werden kann, so ist der Werth $(b-a)/a$, d. h. der Irrthum, den man bei Vergleichung der Widerstände begehen kann, weitaus kleiner als $\frac{1}{30000}$.

Für die Wheatstone'sche Brücke liesse sich eine ähnliche Betrachtung anstellen. Bezeichnen wir die Widerstände und Stromintensitäten in den einzelnen Zweigen ihrer Leitung wie in Fig. 177, so ist:

$$i = \frac{r_4 r_2 - r_1 r_3}{(r_1 + r_2 + r_3 + r_4) v} I,$$

wo v der Widerstand wäre, den ein in der Brücke bd erregter Strom nach Fortnahme des Zweiges aEc in der Brücke selbst und den

Fig. 177.



beiden parallelen Zweigen bcd und bad erführe. Wären die Widerstände r_3 und r_4 gleich, und wären $r_1 = a$ und $r_2 = b$ die auf ihre Gleichheit zu untersuchenden Widerstände, so würde die Nadel des in die Brücke eingeschalteten Multiplicators auf Null stehen, wenn letztere wirklich gleich sind. Ist die erste Bedingung nicht ganz erfüllt, und bliebe ein kleiner Ausschlag A_{ab} zurück, so kann man wiederum die Leiter a und b mit einander vertauschen und erhielte einen Ausschlag A_{ba} . Ist $A_{ab} = A_{ba}$, so ist die Gleichheit von a

und b festgestellt. Jedenfalls wird sich aber r_3 und r_4 nahezu gleich machen lassen, so dass die Ausschläge A_{ab} und A_{ba} sehr klein sind.

In diesem Falle würde durch die Brücke nur ein sehr kleiner Theil des Gesamtstromes fließen, und der demselben gebotene Gesamtwiderstand r_0 wäre als derselbe anzusehen, wie wenn die Brücke nicht vorhanden wäre. Dann ist:

$$I = \frac{E}{r_0} \quad \text{und} \quad r_0 = \frac{(r_1 + r_2)(r_3 + r_4)}{r_1 + r_2 + r_3 + r_4} + W,$$

und es ist die Intensität des Stromes in der Brücke:

$$i = \frac{r_4 r_2 - r_1 r_3}{r_1 + r_2 + r_3 + r_4} \cdot \frac{E}{v r_0}.$$

Wird nun zuerst a an Stelle von r_1 , b an Stelle von r_2 gesetzt, ist die durch einen Strom Eins in dem Galvanometer in der Brücke verursachte Ablenkung m , ist ferner der sehr geringe Unterschied $a - b = x$, $r_4 - r_3 = \delta$, so haben wir bei Einführung dieser Grössen in die Gleichung bei Vernachlässigung der relativ kleinen Werthe den Ausschlag:

$$A_{ab} = mi = \frac{a\delta - r_4 x}{2(a + r_3)} \cdot \frac{mE}{v r_0}$$

und bei Vertauschung von a und b

$$A_{ba} = \frac{b\delta - r_4 x}{2(b + r_4)} \cdot \frac{mE}{v r_0}, \text{ also}$$

$$A_{ab} - A_{ba} = x \frac{r_4 m E}{(a + r_4) v r_0}, \quad \frac{b - a}{a} = \frac{(a + r_4) v r_0}{r_4 e a m} (A_{ab} - A_{ba}).$$

Führen wir für v und r_0 ihre Werthe ein und vernachlässigen die relativ kleineren Grössen, so ist:

$$\frac{b - a}{a} = \frac{(a + r_4 + 2r) [2ar_4 + (a + r_4) W]}{2r_4 e a m} (A_{ab} - A_{ba}).$$

Mit Abnahme der Widerstände der Brücke r und der die Kette enthaltenden Leitung W nimmt dieser Werth ab und nähert sich der Grenze:

$$\frac{b - a}{a} = \frac{a + r_4}{m e} (A_{ab} - A_{ba}).$$

Liesse man wiederum aus der Schliessung die Zweige r_1 und r_3 fort, so wäre, da $r_2 = a$ ist, die Ablenkung der Nadel

$$\frac{m e}{a + r_4 + r + W}.$$

Wenn also r und W sehr klein gegen a und r_4 sind, so ist die sich ergebende Ablenkung:

$$B_0 = \frac{m e}{a + r_4}, \quad \text{also} \quad \frac{b - a}{a} = \frac{A_{ab} - A_{ba}}{B_0}.$$

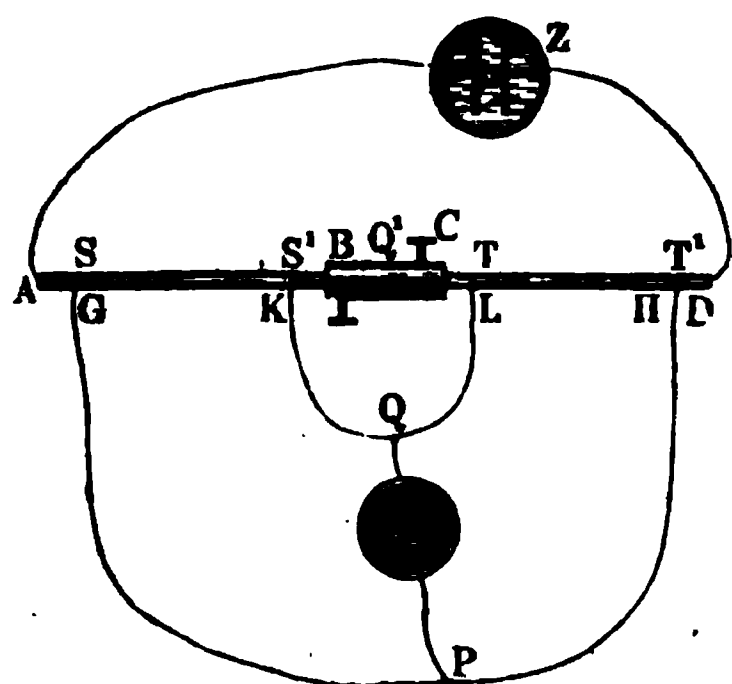
Auch hier liesse sich, wie bei Anwendung des Differentialgalvanometers, B_0 berechnen, und so die Genauigkeit der Bestimmung von a prüfen. Bei einem gleichen Ausschlage B_0 in beiden Fällen würde, da die Grenze der Kleinheit, innerhalb deren noch eine Differenz $A_{ab} - A_{ba}$ zu beobachten ist, dieselbe ist, die durch den Werth $(b - a)/a$ gemessene Genauigkeit bei Anwendung der Wheatstone'schen Brücke nur $2/3$ von der bei Anwendung des Differentialgalvanometers zu erreichenden sein. Freilich würde bei letzterem bei Messung verschiedener

Widerstände jedesmal die Länge der Drahtwindungen zu ändern sein, was nicht wohl möglich ist. Wollte man indess Copien von einem Normalwiderstand nehmen, so könnte das Galvanometer gleich zu diesem Zwecke eingerichtet werden¹⁾.

VIII. Bei Messung sehr kleiner Widerstände vermittelt der Wheat- 465 stone'schen Drahtcombination geben oft die Unregelmässigkeiten der Verbindungen zu Ungenauigkeiten Veranlassung. W. Thomson²⁾ schlägt deshalb zu diesen Messungen folgende Abänderung jener Drahtcombination vor, bei welcher dieselben ohne Einfluss sind.

Auf dem Normaldraht CD , Fig. 178, sei TT^1 die Länge, welche als Normalmaass des Widerstandes dient. Auf dem zu untersuchenden Draht

Fig. 178.



AB soll eine Länge SS^1 bestimmt werden, deren Widerstand dem von TT^1 gleich ist oder zu ihm in einem bestimmten Verhältnisse steht. Man verbindet die Enden B und C fest mit einander, z. B. durch eine Klemmschraube, und die Enden A und D mit den Polen der Kette Z . Die Punkte S und T^1 , sowie S^1 und T werden durch die Drähte GPH und KQL mit einander verbunden, deren Enden auf S, S^1, T, T^1 aufgedrückt werden. Die Punkte P und Q derselben sind mit einem Galvanometer verbunden. — Wir wollen die Wider-

stände der einzelnen Zweige der Leitung mit den ihnen entsprechenden Buchstaben bezeichnen. Ist dann der Punkt S so gewählt, dass das Galvanometer keinen Ausschlag anzeigt, und ist das Verhältniss der Widerstände

$$SGP : PHT^1 = S^1KQ : QLT,$$

so verhält sich auch

$$SGP : PHT^1 = SS^1 : TT^1.$$

Sind die Widerstände der Leiter GPH und KQL in ihren einzelnen Theilen so gross, dass die Widerstände der Verbindungsstellen SG, S^1K, TL, T^1H dagegen zu vernachlässigen sind, so verhält sich auch

$$SS^1 : TT^1 = GP : PH = KQ : QL.$$

¹⁾ Weitere Berechnungen über die Anwendung der Brücke vergl. Gray, Phil. Mag. [5] 12, 203, 1881; Beibl. 5, 878. Auch Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London 49, 203, 1891; Beibl. 15, 425. — ²⁾ W. Thomson (jetzt Lord Kelvin), Phil. Mag. [4] 24, 149, 1862.

Es ist nämlich der Widerstand R der beiden Parallelzweige der Schliessung $S^1 B C T$ und $S^1 Q T$ zusammen

$$R = \frac{S^1 B C T \cdot S^1 Q T}{S^1 B C T + S^1 Q T},$$

und der Widerstand der verzweigten Leitung: $SS^1 (BC \mp KQL) TT^1$ gleich

$$\varrho = SS^1 + R + TT^1.$$

Sind $S^1 T$ und KL in zwei ähnlich liegenden Punkten Q_1 und Q_2 getheilt, so ist der Widerstand der Abtheilung $SS^1 + (S^1 Q^1 \mp S^1 Q)$ der verzweigten Leitung gleich:

$$SS^1 + \frac{S^1 Q}{S^1 Q T} \cdot R.$$

Ist daher das Potential der freien Elektricitäten im Punkte $S = 0$, in $T^1 = E$, so ist es in den Punkten Q und Q^1 :

$$q = \frac{E}{SS^1 + R + TT^1} \left(SS^1 + \frac{S^1 Q}{S^1 Q T} R \right).$$

In gleicher Weise ist es in dem Punkte P des Zweiges $SP T^1$:

$$p = E \frac{SP}{SP T^1}.$$

Zeigt das mit Q und P verbundene Galvanometer keinen Ausschlag, so muss $p = q$ sein, also

$$(SS^1 + R + TT^1) \frac{SP}{SP T^1} = SS^1 + \frac{S^1 Q}{S^1 Q T} R,$$

woraus folgt, wenn man in dem mit SS^1 multiplicirten Gliede links $SP = SP T^1 - PT^1$ setzt,

$$TT^1 = \frac{PT^1}{SP} SS^1 + R \left(\frac{SP T^1}{S^1 Q T} \cdot \frac{S^1 Q}{SP} - 1 \right).$$

Ist der zweite Werth rechts gleich Null, so ist

$$\frac{TT^1}{SS^1} = \frac{PT^1}{SP}.$$

Letzteres kann erreicht werden, einmal wenn $R = 0$ ist, also die Punkte S^1 und T direct zusammenfallen. Dann entspricht die Verbindung der Wheatstone'schen Drahtcombination. Sind indess die Leiter SS^1 und TT^1 kurz und dick, so lässt sich die Verbindung ihrer Enden nicht leicht so herstellen, dass R gegen SS^1 verschwindet. In diesem Falle erreicht man obige Bedingung, wenn man

$$\frac{SP T^1}{S^1 Q T} = \frac{SP}{S^1 Q}$$

macht. Dies wird bei der Thomson'schen Drahtcombination erfüllt.

Zur Herstellung der Leiter GPH und KQL verwendet W. Thomson dünne, wohl isolirte Drähte, welche in zwei parallelen Hälften über einander gelegt und zu Spiralen aufgewunden werden. Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Hälften gleichen Widerstand haben, werden an die Mitte und die Enden der Drähte dickere Drähte angelöthet, welche ihre Verbindung mit dem Galvanometer und den Punkten S , T^1 und S^1 , T vermitteln.

Sind die zu vergleichenden Widerstände a und b , ist x der Widerstand, der durch die Mängel der Verbindungen auf der einen Seite, z. B. von b , hinzukommt, so bestimmt man nach der Methode von Wheatstone das Verhältniss $(b + x)/a = b/a + x/a$. Je kleiner a und b/a sind, desto grösser ist der Einfluss von x auf das Verhältniss b/a . Bei der Methode von Thomson dagegen tritt der variable Widerstand x zu dem der Zweige GP , PH , KQ , QL hinzu, deren Widerstand man zu gross nehmen kann, dass dagegen x verschwindend klein und somit ohne wesentlichen Einfluss ist.

Haben die bei dieser Methode mit einander verglichenen Leiter 466 einen grösseren Querschnitt, so ist zu beachten, dass der Strom sich von den Elektroden aus in bestimmten Flächen, den Niveauflächen, ausbreitet, in welchen das Potential einen constanten Werth hat. Bei sehr kleinen Dimensionen des Zuleiters kann man eine in dem Leiter um einen Punkt der Eintrittsstelle beschriebene Kugel, deren Radius unendlich gross gegen die Dimensionen der Eintrittsfläche, unendlich klein gegen die der Körper ist, als Niveaufläche ansehen. Bei einem cylindrischen Leiter von beliebigem Querschnitt und relativ grosser Länge, in welchen von den Enden (1 und 4) aus die Elektrizität eintritt und von dem aus man durch zwei Spitzen den Strom zum Galvanometer von zwei Punkten 2 und 3 der Mantelfläche ableitet, die von dem nächsten Ende um ein mässiges Vielfaches der grössten Sehne seines Querschnittes gleich weit entfernt sind, kann man als Elektrodenflächen 1 und 4 die zwischen den Enden des Leiters und der nächsten Spitze in der Mitte liegenden Querschnitte, und als Elektrodenflächen 2 und 3 mit unendlich kleinen Radien um die Spitzen beschriebene Kugelflächen ansehen. Der Widerstand des Körpers ist dann gleich dem Abstände der durch beide Spitzen gelegten Querschnitte, dividirt durch ihre Fläche und die Leitfähigkeit.

Tritt in ein Parallelepipedum von der Länge c und den Seitenkanten a an zwei in derselben Längskante liegenden Endpunkten der Strom ein und aus und kann man c gegen a als unendlich gross ansehen, so ergibt sich, wenn ρ der Widerstand, k die spezifische Leitfähigkeit ist, nach Kirchhoff

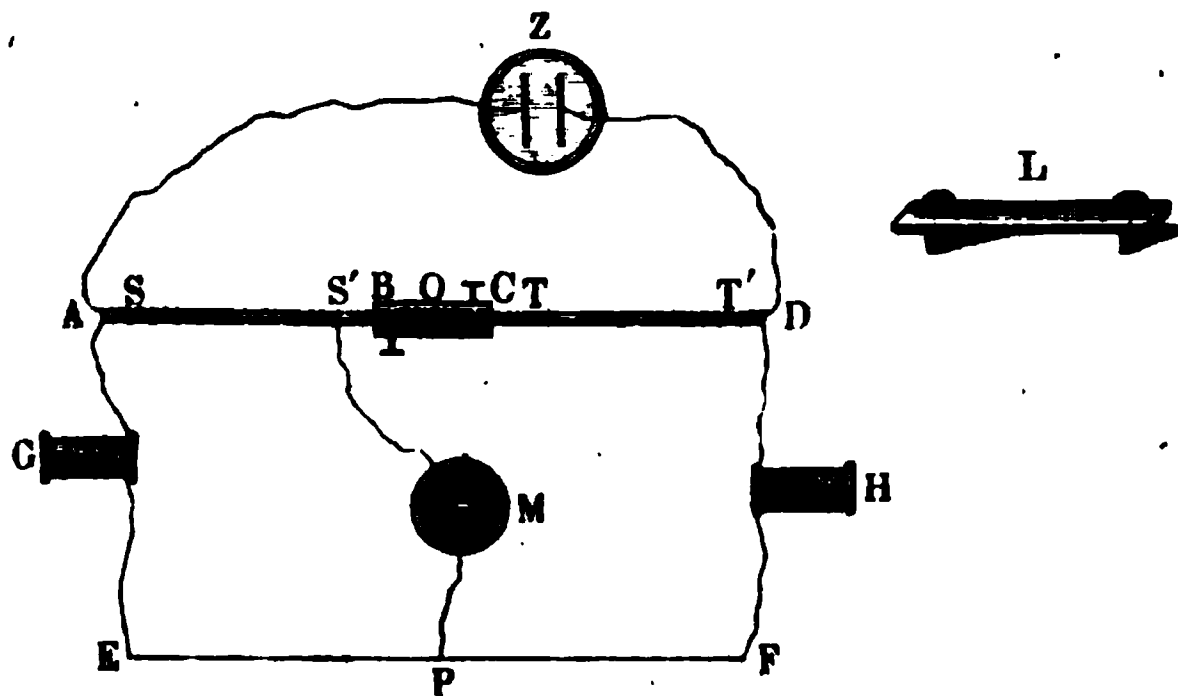
$$a^2 k \rho = c - 0,7272 a,$$

wo also der Werth ρ von dem eines als linear zu betrachtenden Drahtes von der Länge c und dem Querschnitt a^2 nur wenig abweicht. Ist

$a = \frac{1}{2}c$, so wird bei genauer Berechnung $\rho = 1,2732/ak$, während die obige angenäherte Formel $\rho = 1,2728/ak$, also sehr nahe denselben Werth ergibt ¹⁾).

- 467 VIIIa. Matthiessen und Hockin²⁾ bestimmen den Widerstand relativ gut leitender Körper in einer etwas anderen Art, als W. Thomson. Neben den, wie bei seiner Anordnung verbundenen Körpern AB und CD , Fig. 179, ist der Messdraht EF ausgespannt und mit A und D durch Drähte unter Einschaltung von Widerstandsnormalen G und H verbunden, die nicht geändert, sondern eventuell nur von der einen

Fig. 179.



Seite AE zur Seite DF übergeführt werden. Auf einem Brett L werden in einem bestimmten Abstände zwei Schneiden befestigt, die oben mit Quecksilbernäpfen in Verbindung stehen. Dieses Brett wird einmal auf den Leiter AB , dann auf den Leiter CD aufgesetzt, wo die Schneiden die Punkte SS' und TT' berühren mögen. Es werden sodann A und D mit den Polen der Kette Z verbunden. Darauf wird nach einander unter Einschaltung eines Galvanometers M eine Brückenleitung zwischen dem Messdraht EF und den vier Punkten S, S', T, T' hergestellt und eventuell durch Ueberführung der Normalen von G nach H und Veränderung des Contactpunktes P an der Brücke in allen vier Fällen die Einstellung der Nadel im Galvanometer M auf Null bewirkt. Bei den vier Versuchen seien die Widerstände von A bis zum Punkte P einschliesslich der eingefügten Normalen mit AGP , AG_1P_1 , AG_2P_2 , AG_3P_3 bezeichnet. Ist dann der unveränderliche Widerstand von $AGEPFHD$ gleich W , der von $ABCD$ gleich R , sind die Widerstände der Theile AS und AS' u. s. f. ebenfalls gleich AS und AS' u. s. f., so ist

¹⁾ Kirchhoff, Wied. Ann. 11, 811, 1880. — ²⁾ Matthiessen und Hockin, Laboratory, On Alloys. Maxwell Treatise 1, 406.

$$\frac{AS}{R} = \frac{AGP}{W}; \quad \frac{AS'}{R} = \frac{AG_1P_1}{W}; \quad \frac{AT}{R} = \frac{AG_2P_2}{W}; \quad \frac{AT'}{R} = \frac{AG_3P_3}{W};$$

woraus folgt $SS' : TT' = AG_1P_1 - AGP : AG_3P_3 - AG_2P_2$.

VIII. Auch kann man an die Punkte SS' eine Nebenschliessung, 468
enthaltend ein Galvanometer von bekanntem Widerstande G und eine
Rheostatenlänge vom Widerstande R , anlegen, die Ablenkung des ersteren
bestimmen, und sodann dieselbe Nebenleitung an die Punkte TT' des
Leiters von bekanntem Widerstande anlegen und den Rheostatenwider-
stand auf R' verändern, bis die Ablenkung die vorherige wird. Dann
verhält sich, wenn $R + G$ und $R' + G$ relativ gross sind, annähernd:

$$SS' : TT' = R' + G : R + G^1).$$

IX. Kirchhoff und Hanseemann²⁾ bestimmen den Widerstand 469
von Körpern von verhältnissmässig geringem Widerstande in etwas
abgeänderter Weise:

Der Strom einer Säule geht durch den auf seinen Widerstand zu
untersuchenden Körper und einen Rheostaten. Von den Enden des
Körpers gehen zwei Drähte zur einen, von den Enden des Rheostaten
ebenfalls zwei Drähte zur anderen Windungsreihe eines Differentialgalvano-
meters, dessen gleiche Umwindungen auch gleiche Drehungsmomente auf
die Nadel ausüben. Man schaltet in die beiden Zweigleitungen Wider-
stände ein, bis die Nadel auf Null steht. Sind die Widerstände der zu unter-
suchenden Körper w_1 und w_2 , die Widerstände der beiden Zweigleitungen
 r_1 und r_2 , so ist $w_1/w_2 = r_1/r_2$. Fügt man zu r_1 einen Widerstand ϱ_1 ,
zu r_2 einen Widerstand ϱ_2 hinzu, so dass dieselbe Einstellung erzielt ist,
so verhält sich auch $w_1/w_2 = \varrho_1/\varrho_2$. — Bei dieser Methode fällt wiederum
der störende Einfluss der Uebergangswiderstände an den Contactstellen
zwischen den Körpern und den Zuleitungen zum Differentialgalvanometer
heraus³⁾.

X. Eine weitere Abänderung dieser Methode hat F. Kohlrausch⁴⁾ 470
angegeben, indem er die Zuleitungen zu den beiden Windungsreihen des
Galvanometers kreuzt.

In Fig. 180 (a. f. S.) sind $\alpha\beta$ und $\alpha'\beta'$ die zu vergleichenden Wider-
stände, durch welche der Strom der Kette von α nach β' geleitet wird. Die
beiden Galvanometerrollen sind beziehungsweise mit den Enden α und α' .

¹⁾ Hartmann und Braun, Elektr. Rundschau 1887, Nr. 4, S. 39; Beibl. 12, 53. — ²⁾ Kirchhoff und Hanseemann, Wied. Ann. 13, 410, 1881; Ber. d. Berl. Akad. 1880, S. 601; s. auch Heaviside, Phil. Mag. [4] 45, 245, 1873. —

³⁾ Ein praktischer Apparat, um mittelst der von Kirchhoff-Hanseemann modificirten Thomson'schen Methode sehr kleiner Widerstände unter Be-
seitigung des Einflusses der Contactstellen bis auf $1/1000000$ S.-E. zu bestimmen,
ist von Siemens & Halske construirt worden. Zeitschr. d. Wien. elektro-
techn. Vereins 2, 20, 1884. — ⁴⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 20, 76, 1883.

sowie β und β' der beiden Leiter verbunden. Die Werthe der Widerstände und Stromintensitäten sind an den einzelnen Theilen der Leitung verzeichnet; $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ bezeichnen die Uebergangswiderstände an den Contactstellen der Ableitungen zum Galvanometer. Sind die Widerstände der Rollen desselben $W = W'$, haben sie gleiche Drehungsmomente in Bezug auf die Nadel, und steht dieselbe auf Null, so ist $I = I'$, also auch $i = i'$. Ferner ist für diesen Fall $i_0 = i - J$ und

$$wi + \gamma i_0 = (W + \alpha + \alpha')I; \quad ri + \gamma i_0 = (W + \beta + \beta')I,$$

oder

$$\frac{w + \gamma}{r + \gamma} = \frac{W + \gamma + \alpha + \alpha'}{W + \gamma + \beta + \beta'}.$$

Vertauscht man durch einen Commutator die Zuleitungen zum Galvanometer, so dass die inneren Punkte die äusseren werden, also auch

Fig. 180.

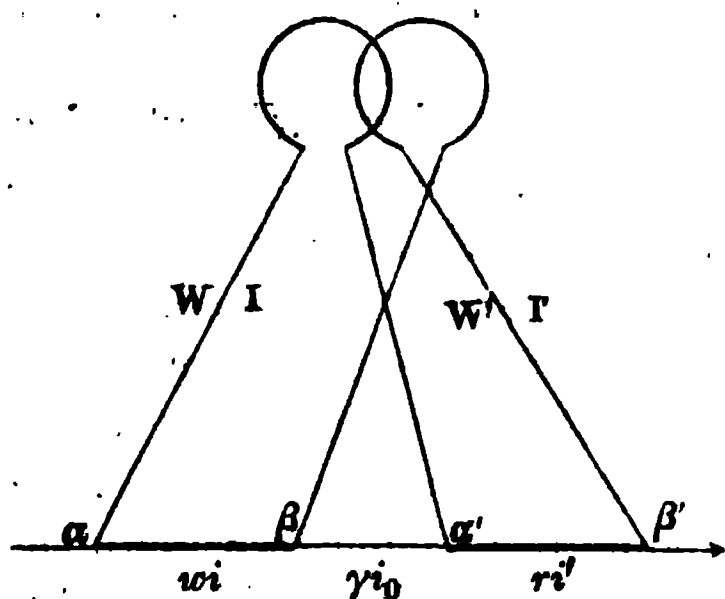
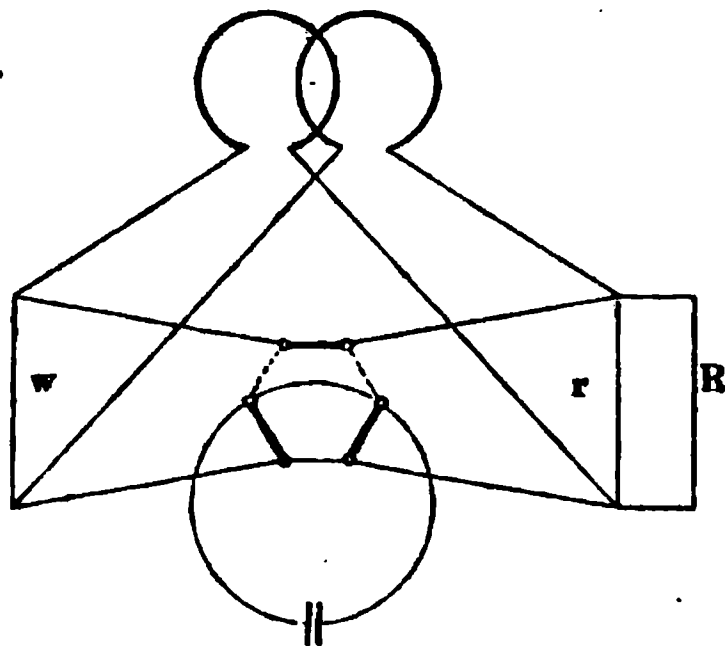
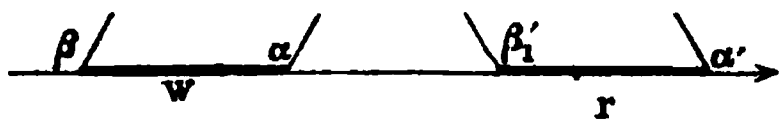


Fig. 181.



β mit α , β' mit α' (Fig. 182), und ändert r um eine bestimmte kleine Grösse auf r_1 ab, so dass wieder die Nadel auf Null steht, so ist:

Fig. 182.



$$\frac{w + \gamma}{r_1 + \gamma} = \frac{W + \gamma + \beta + \beta'}{W + \gamma + \alpha + \alpha'}.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$w + \gamma = \sqrt{(r + \gamma)(r_1 + \gamma)}.$$

Sind r und r_1 nur wenig von einander verschieden, so kann man

$$w = \frac{1}{2}(r + r_1)$$

setzen, wobei der Fehler

$$\frac{1}{2} \left(\frac{r - r_1}{r + r_1} \right)^2 = \frac{1}{8} \left(\frac{r - r_1}{w} \right)^2$$

beträgt. Ist also w relativ gegen $r - r_1$ gross (100 mal grösser), so ist der Fehler verschwindend. Der Widerstand w ist so sehr einfach zu bestimmen.

Zur Herstellung der Gleichheit der Wirkungen beider Windungsreihen des sorgfältig gewundenen Differentialgalvanometers wird der

Strom der Säule zwischen denselben direct in entgegengesetztem Sinne verzweigt und die kleine Differenz durch Zufügung eines kleinen Widerstandes zu der einen Windung compensirt. Sind w und r gegen die gross zu nehmenden Widerstände des Galvanometers klein, so hat dies keinen störenden Einfluss. Die Umänderung von r , welches grösser sei als w_1 , in r_1 wird erzielt, indem zu r ein Stöpselrheostat R als Nebenschliessung geschaltet wird¹⁾. Die Umschaltung der Contactpunkte geschieht durch den Fig. 181 gezeichneten Umschalter.

Die Methode eignet sich sehr gut zur Vergleichung von Drahtcopien mit Quecksilbernormalen.

XI. Dämpfungsmethode. Wir haben noch einige andere Methoden 471 zur Bestimmung der Widerstände zu erwähnen. Man lässt die Magnetnadel einer Spiegelbussole zuerst bei geöffneter Leitung schwingen und bestimmt das logarithmische Decrement λ_0 der auf einander folgenden Elongationen e_1 und e_2 ($\lambda_0 = \log e_1 - \log e_2$). Sodann stellt man denselben Versuch bei Schliessung des die Nadel umgebenden Multiplicators in sich an. Das logarithmische Decrement sei λ_w , der Widerstand des Multiplicators W . Darauf wiederholt man das Verfahren bei Einschaltung eines bekannten Widerstandes w_1 , z. B. einer Siemens'schen Einheit, und bei Einschaltung des zu messenden Widerstandes w_2 in den geschlossenen Kreis des Multiplicators. Die logarithmischen Decremente seien λ_1 und λ_2 . Dann ist

$$\frac{1}{W} = \text{const} (\lambda_w - \lambda_0)$$

$$\frac{1}{W + w_1} = \text{const} (\lambda_1 - \lambda_0), \quad \frac{1}{W + w_2} = \text{const} (\lambda_2 - \lambda_0),$$

woraus folgt:

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{\lambda_w - \lambda_2}{\lambda_w - \lambda_1} \cdot \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_2 - \lambda_0}.$$

Bei genauerer Rechnung ist für λ in diesen Formeln $\lambda - \frac{1}{4}\lambda^3$ zu setzen²⁾.

XII. Inductionswage. Ein ebenfalls auf der Induction beruhender 472 Apparat zur Bestimmung des Widerstandes, die Inductionswage, ist von Hughes³⁾ angegeben. Zwischen zwei entgegengesetzt und unter sich mit einem Telephon zu einem Schliessungskreise verbundene conaxiale Spiralen wird eine dritte conaxiale Spirale gebracht, durch welche unterbrochene oder abwechselnd gerichtete Ströme geleitet werden. Die

¹⁾ Vergl. Lord Rayleigh, Phil. Trans. 1882 [2], p. 679. — ²⁾ Vgl. auch F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 42, 218, 1871. — ³⁾ Hughes, Phil. Mag. [5] 8, 50, 1879; Beibl. 3, 647. Eine weitere Berechnung hierüber siehe Lodge, Phil. Mag. [5] 9, 123, 1880; Beibl. 4, 293 und Lord Rayleigh, Rep. Brit. Assoc. 1880, p. 472; Beibl. 4, 212.

ersten Spiralen werden so gestellt, dass sich die dabei in ihnen erzeugten Inductionsströme gerade aufheben. Stellt man zwischen die mittlere Spirale und eine der seitlichen Spiralen Metallplatten, so wirken die in ihnen inducirten Ströme wiederum inducirend auf die seitliche Spirale zurück und man muss die Spiralen verschieben, um den Strom im Telephon auf Null zu reduciren. Da die Intensitäten der Inductionströme in den Platten bei gleicher Gestalt und Lage gegen die mittlere Spirale ihren Leitungsfähigkeiten proportional sind, so messen die Verschiebungen indirect die letzteren. Indess ist die Beziehung zwischen den ersteren und letzteren durchaus nicht so einfach, dass sich daraus unmittelbar der Widerstand ableiten liesse. — Dagegen ist der Apparat zu empfehlen, wenn man im Allgemeinen den Gang der Leitungsfähigkeit bei verschiedener Zusammensetzung von Körpern, etwa Legirungen, bestimmen will, welche nicht leicht in Drahtform, wohl aber als Platten zu erhalten sind.

- 473 XIIa. Oberbeck und Bergmann¹⁾ verwendeten diese Vorrichtung in der Weise, dass sie, wie auch schon Hughes (l. c.), zwei gleichen inducirenden Rollen A und B von 514 Windungen von dickerem Draht zwei ebenfalls möglichst gleiche Inductionsrollen A_1 und B_1 von etwa 4000 Windungen von dünnerem Draht einander gegenüberstellen. Die äusseren Durchmesser aller Rollen betragen 85 mm, die Abstände AA_1 und BB_1 25 mm. Die inducirenden Rollen werden von einem Strome durchflossen, welcher durch einen akustischen Stromunterbrecher, eine Feder mit einer in einen Quecksilbernäpf tauchenden Spitze, zwischen denen zur Verhinderung von Funken eine Zweigleitung eingeschaltet ist, unterbrochen wird. Die Inductionsrollen sind in entgegengesetzter Richtung mit den beweglichen Rollen eines Elektrodynamometers verbunden, dessen feste Rolle kräftige Wechselströme eines besonderen Inductoriums durchfliessen, event. durch ein Telephon (wie von Hughes). Der Abstand des auf einem Schlitten stehenden Rollenpaares BB_1 wird durch eine Schraube verändert, bis die Messapparate keinen Strom anzeigen.

Zu Widerstandsmessungen wird eine Nullmethode angewandt, indem zwischen das eine Spiralenpaar die zu untersuchende kreisförmige Platte coaxial gebracht wird, zwischen das andere Stanniolblätter von 7 cm Durchmesser, welche zu 10, 20, 30, 40, 50 in Papierhüllen zusammengelegt sind, event. mehrere Zinkplatten. Die Stanniolplattensätze werden einzeln oder zusammengelegt unter einander verglichen, indem je zwei von ihnen zwischen die beiden Spiralenpaare gebracht und die Ausschläge gemessen werden. So wird der Inductionswerth jedes Satzes bestimmt.

- 474 XIII. Auf elektrostatischem Wege kann man namentlich grössere Widerstände sehr gut bestimmen. Man schaltet zu dem Ende den zu untersuchenden Widerstand und einen Rheostaten in den

¹⁾ Oberbeck und Bergmann, Wied. Ann. 31, 792, 1887; Oberbeck, ibid. p. 812; Bergmann, Wied. Ann. 36, 784, 1889; 42, 90, 1891.

Schliessungskreis eines Stromes ein, leitet das eine oder andere Ende des Widerstandes zur Erde ab und verbindet das freie Ende entweder mit dem einen Quadrantenpaare des Quadrantelektrometers, dessen andere Quadranten zur Erde abgeleitet sind, oder auch mit der Nadel, während beide Quadrantenpaare mit den Polen einer Säule verbunden sind, oder auch mit dem Goldblatt eines Hankel'schen Elektrometers¹⁾, bez. mit dem Lippmann'schen Capillarelektrometer²⁾. Nach schneller Umschaltung der Verbindungen mit dem Elektrometer wiederholt man dasselbe Verfahren mit den beiden Enden des Rheostaten, den man so lange abändert, bis die Elektrometerangaben die gleichen, also der Widerstand des untersuchten Körpers dem der eingeschalteten Rheostatenlänge gleich ist.

Die Verbindungen mit dem Elektrometer sind dabei durch lange dünne Drähte vorzunehmen, damit in Folge der verschiedenen Capacität der Leiter nicht die von Stellen gleichen Potentials in das Elektrometer gelangenden Elektrizitätsmengen ungleich sind.

XIIIa. Sehr schlechte Leiter, z. B. Guttapercha, Kautschuk u. s. f., 475 kann man in Plattenform zwischen die beiden Platten eines Condensators fügen. Man verbindet seine Collectorplatte mit einem Elektrometer und ladet sie durch irgend eine Elektrizitätsquelle, z. B. durch Verbindung mit dem einen Pol einer galvanischen Säule, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet ist, auf ein Potential P_0 , während die Condensatorplatte abgeleitet ist. Darauf entfernt man die Elektrizitätsquelle und beobachtet das Sinken des Potentials in der Collectorplatte und im Elektrometer. Der Elektrizitätsstrom wird nach einiger Zeit constant, dann fließen durch jeden Querschnitt des schlechten Leiters gleiche Elektrizitätsmengen. Ist das Potential in der Collectorplatte und dem Elektrometer zur Zeit t gleich P , ihre Capacität c , die in ihnen enthaltene Elektrizitätsmenge demnach $E = Pc$, ist ferner die Leitungsfähigkeit des schlechten Leiters k , so ist der Elektrizitätsverlust der Collectorplatte in der Zeit dt :

$$dE = cdP = -kPdt.$$

Ist der Werth P zu zwei Zeiten t_1 und t_2 gleich P_1 und P_2 , so folgt:

$$k = \frac{c}{t_2 - t_1} \log \text{nat} \frac{P_1}{P_2} \text{ } ^3).$$

Sind die Werthe P_1 und P_2 in absolutem Maasse gemessen, ebenso die Capacität c , so ist auch k in demselben Maasse bestimmt.

Auf analoge Weise lassen sich z. B. die Leitungsfähigkeiten der Umhüllungen der Telegraphenkabel mit Guttapercha u. s. f. bestimmen.

¹⁾ Vergl. Fuchs, Pogg. Ann. 156, 162, 1875. — ²⁾ Lippmann, Compt. rend. 83, 192, 1876. Aehnlich Waghorn (Phil. Mag. [5] 27, 322, 1889; Beibl. 13, 522), der das Elektrometer weniger zweckmässig durch ein Galvanometer ersetzt. — ³⁾ Vergl. u. A. auch Schneebeil, J. télégraphique 25. Jan. 1880; Beibl. 4, 400.

Man senkt sie bis auf ihre Enden in zur Erde abgeleitetes Wasser ein, verbindet ihren Draht und das Elektrometer momentan mit einer galvanischen Säule von bekannter elektromotorischer Kraft und verfährt wie oben angegeben.

- 476 XIIIb. Man kann auch in folgender Weise verfahren: Man verbindet das eine Ende des Kabels mit dem einen Pol einer Säule von n (Daniell'schen) Elementen und lässt das andere Ende isolirt. Der zweite Pol der Säule wird zur Erde abgeleitet. Das Kabel wird sodann in einen mit der Erde verbundenen und mit Wasser gefüllten Behälter gebracht und daselbst einem bedeutenden Drucke (bis etwa 40 Atmosphären) ausgesetzt, um alle Poren mit Wasser zu füllen. In den Schliessungskreis der Säule wird ausserdem ein Spiegelgalvanometer mit langem Draht eingeschaltet. Ist W der Widerstand der isolirenden Hülle, gegen den die Widerstände der sonstigen Leitung, mit Ausnahme des Widerstandes w des Galvanometers, verschwinden, ist die elektromotorische Kraft der Säule nE , so ist die Intensität:

$$i = \frac{nE}{W + w}.$$

Sodann wird der Strom von nur einem Element durch das Galvanometer und einen grossen Normalwiderstand W_1 geleitet und durch Anbringung eines Brückendrahtes von bekanntem Widerstand w_1 der Strom zwischen letzterem und dem Galvanometer getheilt. Die an demselben beobachtete Intensität ist

$$i_1 = \frac{Ew_1}{W_1w + W_1w_1 + ww_1}.$$

Nach Elimination von E lässt sich aus beiden Gleichungen W berechnen ¹⁾.

Die weiteren Ausführungen dieses Gegenstandes gehören nicht hierher.

Die Bestimmung der Widerstände mittelst des Stromes von statischer Elektrizität, also etwa, indem man die durch den Entladungsstrom der Batterie in den Leitern erzeugte Wärme misst, ist bei Weitem ungenauer als mittelst Anwendung galvanischer Ströme.

3. Bestimmung des Widerstandes der Elektrolyte.

- 477 Der Widerstand der Elektrolyte wird auf ganz ähnliche Weise bestimmt, wie der der metallischen Leiter, wenn nicht die durch den Strom in ihnen hervorgebrachten chemischen Prozesse ihren Leitungswiderstand ändern oder durch Abscheidung von Stoffen, z. B. von Gasen an den Zuleitungsplatten oder Elektroden, sei es einen Uebergangs-

¹⁾ Werner Siemens und William Siemens, Outlines of the principles etc. with the electrical conditions of submarine electric telegraphs. Rep. British Assoc. 1860, 3. Juli; Brix, Zeitschr. 1860.

widerstand oder auch elektromotorische Kräfte erzeugen, welche die ursprüngliche elektromotorische Kraft verändern; wenn also die Zuleitungsplatten nicht polarisirt werden.

So kann man z. B. Lösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd oder salpetersaurem Silberoxyd in eine Glasröhre von bekannten Dimensionen zwischen zwei Korken einschliessen und durch letztere Drähte stecken, welche im Inneren der Glasröhre in einem bestimmten Abstände von einander Kupfer-, bez. Silberplatten tragen, die den Querschnitt der Glasröhre möglichst vollständig ausfüllen. Man bestimmt den Widerstand dieses Apparates ganz wie den eines Drahtes nach einer der angegebenen Methoden. Sind die durch die Korken gehenden Drähte etwas dick, so kann man ihren Widerstand gegen den der Flüssigkeit in den meisten Fällen vernachlässigen. Indess selbst bei diesen Lösungen tritt, namentlich wenn sie verdünnt sind, eine geringe Polarisation auf. Auch ändert sich bei längerem Gebrauch ihre Concentration an den Elektroden. Es ist daher auch bei ihnen vortheilhafter, die Methoden zu benutzen, welche für die anderen Flüssigkeiten, bei denen jene Polarisation bedeutender wird, angewendet werden.

Man füllt zu diesem Zwecke nach E. Becquerel ¹⁾ die Flüssig- 478
keiten in einen Glascylinder, Fig. 183, in welchem eine genau calibrische

Fig. 183.



Glasröhre vertical befestigt ist. Zwischen dem Cylinder und der Glasröhre geht nahe bis auf den Boden des Cylinders ein in eine Glasröhre eingeschmolzener Draht von Platin oder von einem anderen, von der Flüssigkeit nicht angegriffenen Metalle, der unten die horizontale Platinplatte *b* trägt. Ein anderer, ebenfalls in eine Glasröhre eingeschmolzener Draht, welcher vertical auf und ab bewegt werden kann, senkt sich in das Innere des Glasrohres hinab und trägt in demselben gleichfalls eine Platinplatte *a*, welche den Querschnitt des Rohres ziemlich ausfüllt. Man kann die Platte *a* durch eine Schraubenvorrichtung um genau messbare Längen heben und senken. Die Drähte tragen oben Klemmschrauben.

Da bei dieser Vorrichtung die an den Platten durch den galvanischen Strom entwickelten Gase durch die ganze Flüssigkeitssäule zwischen den Platten im Rohre aufsteigen und sich leicht an der Platte *a* stauen, so ist es praktischer, den Apparat etwa folgendermaassen anzuordnen.

Man bedient sich eines viereckigen Troges *A*, Fig. 184 (a. f. S.), von Porcellan oder Glas oder auch von lackirtem Holz. Auf der einen Seite des Troges befindet sich eine verticale Platte *D* von Blech, welche an

¹⁾ E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 17, 267, 1846.

den Messingstab *H* des Messingstativs *F* angeschraubt ist. Auf der anderen Seite befindet sich die Platte *L*, die an dem Messingstabe *J* des Stativs *E* hängt. Die die Messingstäbe *H* und *J* tragenden Röhren sind oben mit Klemmschrauben versehen. Beide Platten füllen den Querschnitt des Troges genau aus. Das Stativ *F* bewegt sich auf einem getheilten Schlitten *G*. Man kann auf diese Weise die Platte *D* der Platte *L* um eine genau messbare Entfernung nähern oder sie von ihr entfernen. Die Flüssigkeit in dem Kasten kann auf eine beliebige Temperatur gebracht werden.

Fig. 184.

Der Trog *A* wird bis zu einer gemessenen Höhe mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Man bringt zu dem Ende auf seinen Seitenflächen Vorsprünge an, auf welche man eine Glassplatte legt, bis zu der man die Flüssigkeit einfüllt. Diese Glasplatte darf nicht ganz bis zu den Platinplatten heranreichen, damit die an denselben entwickelten Gase leicht entweichen können.

Der Widerstand der Flüssigkeiten wird mit diesen Apparaten folgendermaassen bestimmt:

479. I. Substitutionsmethode von Horsford. Man schaltet in den Kreis des Stromes einer constanten Säule, z. B. einiger (3 bis 6) Daniell'scher Elemente, hinter einander den einen oder anderen der Apparate, z. B. den Apparat Fig. 184, den Rheostaten *R* und die Tangentenbussole *T* ein. Die Intensität des Stromes darf nicht zu gering sein, damit die durch die chemischen Prozesse im Apparate *A* erzeugte elektromotorische Kraft der Polarisation der Elektroden ein Maximum erreicht. Nachdem die dadurch verminderte Intensität des Stromes constant geworden ist, schiebt man in dem Apparate *A* die Platinplatte *D* sich selbst parallel um eine gemessene Entfernung gegen die Platte *L* hin und bringt durch Einstellen des Rheostaten die Intensität auf den früheren Werth. Dann ist der Widerstand der eingeschalteten Länge des Rheostatendrahtes gleich dem Widerstande des durch die Verschiebung der Platte *D* aus dem Stromkreise ausgeschalteten Stückes der Flüssigkeit, dessen Dimensionen man leicht bestimmen kann.

Nach dem Versuche bringt man die Platinplatte *D* an ihre frühere Stelle und stellt den Rheostaten wie vorher ein, um sich zu überzeugen, ob die Intensität des Stromes auch wieder auf die frühere Grösse kommt, und mithin während der Dauer des Versuches keine Aenderungen im Schliessungskreise eingetreten sind. — Da bei dieser Methode die Intensität des Stromes jedesmal auf denselben Werth gebracht wird, ist die erzeugte elektromotorische Kraft der Polarisation die gleiche, ihre Wirkungen heben sich so ziemlich auf. Indess lassen doch die Aenderungen des Widerstandes durch die an den Elektroden erzeugten und unregelmässig entweichenden Gasblasen, sowie auch durch die Konzentrationsänderungen daselbst, keine sehr exacten Messungen zu.

II. Auch das Differentialgalvanometer kann man zu diesen 480 Bestimmungen verwenden. Man muss in den einen Schliessungskreis desselben einen Rheostaten und einen der vorher beschriebenen Apparate, in welchem die Platinplatten eine constante Entfernung behalten, in den anderen einen eben solchen Apparat mit variablem Abstand der Platinplatten einschalten. Bei Veränderung dieses Abstandes und Einstellung des Rheostaten, bis die Nadel des Galvanometers auf Null steht, sind die Widerstände der in den Stromkreis eingeführten Flüssigkeitssäulen und Rheostatendrähte gleich. — Die Einschaltung der Flüssigkeitssäulen in beide Schliessungskreise geschieht, damit die durch die chemischen Wirkungen des Stromes erzeugten elektromotorischen Kräfte der Polarisation der Elektroden in den Flüssigkeiten in beiden Schliessungskreisen gleich sind. — Dennoch könnte hier leicht eine in beiden Flüssigkeitssäulen stattfindende Verschiedenheit der Polarisation eine Fehlerquelle abgeben¹⁾.

III. Diese Schwierigkeiten fallen bei der in vielen Fällen sehr 481 zweckmässigen Methode von Paalzow²⁾ fort.

Man senkt in zwei weite Gläser zwei grosse Elektroden von amalgamirtem Zink, füllt die Gläser mit concentrirter Zinkvitriollösung und setzt Thoncylinder hinein, welche mit der zu untersuchenden Salzlösung gefüllt sind. Dieselben werden nach einander durch zwei bis drei verschieden lange Heber mit einander verbunden, welche gleichfalls die zu untersuchende Flüssigkeit enthalten. Die Widerstände der so vorgerichteten Apparate werden mit Normalwiderständen mittelst der Wheatstone'schen Brücke verglichen. Die Differenz je zweier oder dreier Beobachtungen mit verschieden langen Hebern giebt ein Maass für den Widerstand. Durch Füllung der Heber mit Quecksilber kann der Wider-

¹⁾ Auch die Methode von Sicks (Pogg. Ann. 137, 158, 1869) lässt sich mit der §. 440 Anm. erwähnten Abänderung verwenden, indess beeinträchtigen die vielen Messungen von Intensitäten dabei die Genauigkeit. — ²⁾ Paalzow, Berl. Monatsber. 1868, 30. Juli, S. 486; Pogg. Ann. 136, 489, 1869.

stand der Flüssigkeiten mit dem des letzteren verglichen werden. — Durch die Anwendung der amalgamirten Zinkelektroden in Zinkvitriollösung ist die Polarisation an den Metallplatten möglichst ausgeschlossen. Auch ist die durch Aenderung der Flüssigkeiten an ihrer Contactstelle während der Versuche etwa auftretende elektromotorische Kraft und Aenderung des Widerstandes daselbst sehr gering. — Da durch die Thoncylinder hindurch eine allmähliche Mischung der Zinkvitriollösung mit den Flüssigkeiten in denselben stattfindet, welche durch die Wirkung des Stromes (elektrische Endosmose) befördert wird, dürfen die Versuche mit derselben Flüssigkeit nicht zu lange fortgesetzt und wiederholt werden. Bei Versuchen mit Lösungen verschiedener Salze u. s. f. bedient man sich besser jedesmal neuer Thoncylinder, da die gebrauchten nur durch sehr anhaltendes Waschen vollständig zu reinigen sind.

482 IV. Brückenmethode. Man hat diese Methode in ganz gleicher Weise, wie zur Bestimmung des Widerstandes metallischer Leiter verwendet. Um die chemischen Veränderungen in dem zersetzbaren Leiter zu beseitigen, hat man statt der Kette einen Apparat angewendet, welcher schnell ihre Richtung wechselnde Ströme liefert, deren Intensität nach beiden Richtungen im Mittel die gleiche ist, z. B. eine Kette, deren Strom durch einen Poggendorff'schen Inversor alternirend gemacht ist.

Schaltet man die eine Hälfte desselben in den Kettenzweig, die andere in den Brückenzweig ein, und macht die Metalleinlagen des letzteren so schmal, dass der Brückenzweig erst nach dem Kettenzweig geschlossen und vor demselben geöffnet wird, so kann man nur einseitig gerichtete Ströme in den Brückenzweig führen und die Abwesenheit des Stromes in demselben ebenso gut wie durch ein Telephon, so auch durch ein Galvanometer controlliren¹⁾.

Erzeugt man die abwechselnd gerichteten Inductionsströme durch die Unterbrechung eines primären Stromes mittelst eines Neef-Wagner'schen Hammers, am besten nach der Construction von Helmholtz, so kann man den Brückenzweig mit dem Galvanometer an einer Stelle unterbrechen und daselbst mit den Contactstellen des Hammers verbinden. Die Schliessungsinductionsströme gleichen sich dann daselbst wegen des geringen Widerstandes aus und gelangen kaum zum Galvanometer, wohl aber die Oeffnungsströme, bei deren Bildung der Contact am Hammerapparat unterbrochen ist²⁾.

¹⁾ Vergl. über die Anwendung des Inversors Fitzpatrick, Rep. Brit. Assoc. 1886; Beibl. 11, 647; auch Popper (unter Anwendung von Quecksilbercontacten und Spitzenrädern, um bei telephonischen Beobachtungen das Geräusch bei Drehung des Inversors zu vermeiden), Zeitschr. f. Elektrotechn. (Wien) 1888, Heft I; Beibl. 12, 255. — ²⁾ Vergl. Pürthner, Wied. Ann. 35, 558, 1888.

Bequemer leitet man die abwechselnd gerichteten Inductionsströme **483** in der Brücke durch ein Elektrodynamometer. So schaltet F. Kohlrausch in den Hauptkreis statt der Kette einen Sinusinductor ein. Er lässt mittelst eines Uhrwerkes eine 6 mm dicke, kreisförmige, in der Richtung eines Durchmessers magnetisirte Stahlscheibe von 40 mm Durchmesser und etwa $2,5 \cdot 10^6$ absoluten Einheiten an Magnetismus (siehe das betr. Capitel) in einem Multiplicator rotiren, der aus 13 je 75 mm breiten Lagen von je 210 aus 4 parallel gewundenen Drähten gebildeten Windungen besteht, und dessen Enden mit der Leitung verbunden werden, in der sie somit alternirende Ströme erzeugen. Der innere Querschnitt der Multiplicatorwindungen ist ein Rechteck von 23 mm Höhe und 44 mm Breite, der äussere ein Rechteck von 33 mm Höhe und 54 mm Breite. Der Widerstand jeder der vier Abtheilungen derselben ist etwa gleich 40 Quecksilbereinheiten. Die Rotationsgeschwindigkeit des Kreismagnets wechselt zwischen 9 bis 110 in der Secunde. Die elektromotorische Kraft ist bei 100 Drehungen etwa gleich der von vier Daniell'schen Elementen, bei einem zweiten Multiplicator von 10 000 Windungen gleich 17 Daniells ¹⁾.

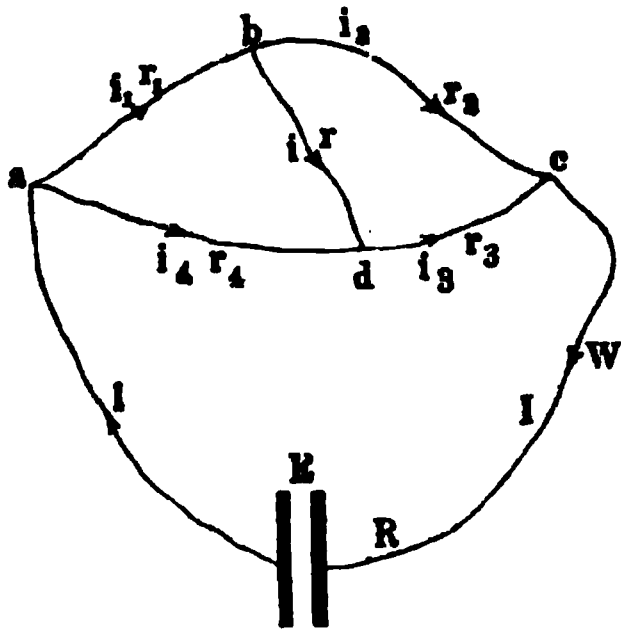
Statt dieses Apparates kann man ebenso gut eine kleinere Magnet- **484** elektrisirmaschine von Saxton, Stöhrer, Dove mit alternirender Stromesrichtung oder auch, wie schon Kohlrausch selbst, einen selbstthätigen magnetelektrischen Inductionsapparat, z. B. den Schlittenapparat von E. du Bois-Reymond (s. das Cap. Induction), zur Erzeugung der Inductionsströme verwenden, bei dem man an Stelle der Drahtbündel einen massiven Eisenkern in die Spiralen einlegt, um den Verlauf der einander entgegengerichteten Oeffnungs- und Schliessungsströme gleichmässiger zu machen. Die Resultate stimmen mit denen mittelst Sinusinductors so gut wie vollständig überein.

Auch eine elektromagnetisch erregte Stimmgabel (vgl. S. 262, §. 297) **485** kann man verwenden. Man bringt dazu zwischen die Schenkel einen massiven, mit einer primären und einer secundären Spirale umwickelten Eisenkern, der zwischen den Schenkelenden eine elliptische Erweiterung hat. Durch Drehen kann man die Entfernung des Poles von den Schenkelenden ändern und die Elongationen reguliren. Durch die primäre Spirale wird der Strom geleitet und durch die oscillirende Stimmgabel unterbrochen. Die in der secundären Spirale inducirten Ströme werden durch den Widerstandsapparat geleitet ²⁾.

¹⁾ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Jubelband, S. 290, 1874; Pogg. Ann. 154, 1, 1875; Wied. Ann. 6, 1, 1879. Eine Abänderung des Uhrwerkes des Sinusinductors, wobei die in die Schnüre eingreifenden Spitzen vermieden sind s. E. Pfeiffer, Wied. Ann. 31, 127, 1887, und auch E. Wiedemann, Wied. Ann. 34, 452, 1888. — ²⁾ F. Uppenborn, Ber. d. elektrotechn. Versuchsstat. München, Nr. 8, 118, 1888; Beibl. 12, 386.

- 486 Die auf die eine oder andere Weise alternirende Ströme erzeugenden Apparate werden statt der Kette E in den Hauptzweig der Drahtcombination aEc (Fig. 185) eingefügt und in die Brücke bd ein strommessender Apparat. Als solcher kann einmal ein Elektrodynamometer

Fig. 185.



dienen. Dasselbe kann in doppelter Weise verwendet werden. Entweder leitet man die alternirenden Ströme in der Brücke durch die feste und bewegliche Rolle in einer solchen Richtung, dass sich beide abstossen, oder man fügt in den Hauptzweig aEc die feste Rolle, in den Brückenzweig die bewegliche Rolle ein. Die Wechselwirkung der Rollen ist dann bedeutender. Die Widerstände der Zweige ab und ad können gleich genommen, in den Zweig bc kann das Gefäss mit dem zersetzbaren Leiter zwischen geeigneten Elektroden, in dc ein Rheostat eingeschaltet werden. Man verändert den Widerstand des letzteren, bis das Dynamometer keinen Ausschlag giebt.

- 487 Viel bequemer und empfindlicher ist es, in die Brückenleitung ein Telephon einzuschalten, dessen Töne verschwinden, wenn in derselben kein Strom fliesst.

F. Kohlrausch¹⁾ hat mit Benutzung desselben einen sehr compendiösen Apparat construiert. Ein kleiner Inductor J , Fig. 186, besteht aus einem inducirenden Draht von 0,8 mm Durchmesser, der in 6 Lagen von zusammen 520 Windungen einen massiven Cylinder von weichem Eisen von 16 mm Durchmesser und 100 mm Länge umgiebt und dessen Stromkreis durch einen Neef'schen Hammer mit Quecksilbercontact 100 mal in der Secunde unterbrochen wird. Um die inducirende Spirale ist die Inductionsspirale aus 2800 Windungen von 0,4 mm dickem, mit Seide übersponnenem Kupferdraht in zwei Abtheilungen gewickelt, die event. durch Stöpselung hinter oder neben einander verbunden werden können. Die Enden der inducirten Rolle sind mit den Enden des Messdrahtes verbunden.

Als Messdraht dient ein nach Art des Jacobi'schen Rheostaten auf eine Serpentin- oder Marmorwalze r von 45 mm Länge und 100 mm Durchmesser in 10 Windungen aufgewundener Neusilber (Manganin-) draht von 0,2 mm Dicke, 3 m Länge und etwa 15 Quecksilbereinheiten Widerstand, gegen den ein verschiebbares, durch zwei Metallfedern angedrücktes Contactröllchen W schleift. Dasselbe ist durch die Federn und eine

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 11, 653, 1880; auch Ztschr. des elektrotechn. Vereins zu Wien 1, 876, 1883; Beibl. 9, 43.

Klemmschraube mit der Brückenleitung verbunden. In dem Kasten *K* unter der Walze liegen vier Widerstände von 1, 10, 100, 1000 Quecksilber-einheiten, deren Enden zu fünf neben der Walze angebracht, durch Stöpsel zu verbindenden Messingklötzen führen. Zwei äussere Messingklötze sind mit den mit den Enden des Messdrahtes communicirenden Enden der in der Mitte getheilten Messingaxe der Walze verbunden, gegen welche hierzu eine Bürste von 20 harten Messingdrähten schleift. Das Telephon *T* wird mit den Endklötzen verbunden; der eine derselben ausserdem mit dem benachbarten durch den zu messenden Widerstand.

Fig. 186

Andererseits wird mit Ausnahme der als Vergleichsrolle dienenden Widerstandsrolle Alles mit einander verbunden.

Die die Flüssigkeit haltenden Gefässe *R* (Fig. 186, besonders abgebildet Fig. 187) haben einen geringen Rauminhalt. Die Elektroden werden kreisförmig von 45 mm im Durchmesser genommen. Die sie tragenden Platindrähte sind an sie angeschweisst (nicht gelöthet) und haben Marken, um sie stets in gleicher Lage in die Gummideckel des Gefässes einsetzen zu können. Das die weiteren Seitentheile verbindende Rohr ist bei guten Leitern 8 mm, bei schlechten Leitern 14 und 25 mm weit. Für sehr schlechte Leiter bedient man sich statt dieser Gefässe eines U-Rohres von 45 mm Durchmesser.

Nach Nebel ¹⁾ müssen die Elektroden etwa 10 bis 15 mm tief unter dem Flüssigkeitsniveau liegen, wobei ein Grenzwert erreicht wird, dem sich der Widerstand bei allmählich tieferem Einsenken der Elektroden nähert.

- 488 Statt der beschriebenen Widerstandgefässe verwendet F. Kohlrausch auch etwa 40 mm weite Bechergläser, welche durch 5 bis 13 mm weite, 246 bis 248 mm lange Glasröhren verbunden sind und grosse,
 Fig. 187. Fig. 188. Fig. 189.



halbcylindrische Platinelektroden von je etwa 2500 qcm Oberfläche enthalten.

Für geringe Mengen benutzt F. Kohlrausch Gläser von der Form Fig. 188, für sehr schlecht leitende Flüssigkeiten solche von der Form Fig. 190.

Fig. 189. Die Elektroden, an welche die Leitungsdrähte von Platin auch hier angeschweisst sind, bedecken je etwa ein Drittel der Wandungen des Glases und sind daselbst angeschmolzen. Sie können in Wasserbädern u. s. f. erwärmt werden. Die Erwärmung durch den Strom ist völlig verschwindend.

Auch anders geformte Widerstandgefässe, Fig. 190, werden nach Arrhenius und Ostwald ²⁾ benutzt, so z. B. Cylindergläser, in denen die Elektroden von Platinblech, gerade oder gebogen, einander gegenüberstehen; oder etwa 20 mm weite Cylindergläser, in denen sich unten eine kreisförmige, zur Längsaxe des Glases senkrechte Elektrode *E* von Platinblech befindet, welche entweder an einen unten in den Boden des Glases eingeschmolzenen Platindraht angeschweisst ist, oder an einen mit einer dünnen Glasröhre bedeckten Platindraht, welcher an der Wand des Glases bis über seinen Rand hinausgeht. Ueber dem Platinblech befindet sich ein

¹⁾ Nebel, Exner's Rep. 25, 55, 1879; Beibl. 12, 398. — ²⁾ Vgl. Arrhenius, Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl. 8, Nr. 18, 1884; Beibl. 9, 437. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 561, 1888; Beibl. 12, 869 und daselbst auch die Einzelheiten der von Ostwald benutzten Apparate.

zweites, ebenfalls an einen mit einer Glasröhre umgebenen Platindraht angeschweisstes Platinblech E_1 .

In allen Fällen werden die Platinbleche platinirt (vgl. S. 250, §. 286, Anm.).

Ueber die „Aichung“ dieser Widerstandsgefässe s. die Bestimmungen des Widerstandes der Elektrolyte von F. Kohlrausch.

Das Telephon¹⁾ muss sich in hinlänglichem Abstände von den Drahtwiderständen befinden, damit es nicht von den Strömen in letzteren

¹⁾ In Betreff der Anwendung des Telephons ist noch Folgendes zu bemerken. Man kann die Inductionsströme eines Inductoriums in eine Reihe von Strömen zerlegen, welche durch Sinuscurven dargestellt werden und im Telephon Veranlassung zur Erzeugung verschiedener Obertöne geben, von denen die sehr hohen, bis zu 10 000 Schwingungen in der Secunde, besonders deutlich hervortreten und auf deren Minimum man einstellen muss. Da diese Töne beim Durchgange der Wechselströme durch Flüssigkeiten, in denen eine Polarisation eintritt, oder durch Spiralen, in denen Inductionsströme auftreten, wesentlich beeinflusst werden, so sind sie zu beseitigen. Auch Funkengeräusche bei der Unterbrechung des verdünnenden Stromes sind zu vermeiden. Letzteres wird nach Elsas (Wied. Ann. 44, 666, 1891) erreicht, indem die Unterbrechung zwischen einer mit Alkohol bedeckten Quecksilberoberfläche und einer starken, spitzen, glatten Nähnadel (statt eines amalgamirten Kupferdrahtes) vorgenommen wird, ersteres, indem man der Feder des Unterbrechers die Form eines gleichseitigen Dreiecks giebt, wobei nur die ersten Obertöne auftreten, welche man durch geeignete Wahl der Feder in der mittleren Höhenlage erhält. Auch ist durch Regulirschrauben dafür zu sorgen, dass Geräusche, etwa durch unvollkommene Befestigung der Membran oder zu dichtes Aufliegen auf dem Magnet im Telephon beseitigt werden und der Widerstand der Wicklung des Telephons klein ist (bei den häufig benutzten Dosentelephonen von Hartmann und Braun etwa nur 12 Ohm). Da die Obertöne bei Annäherung an das Schweigen des Telephons zuerst verschwinden, stellt man beim Durchgange durch das Tonminimum auf beiden Seiten auf gleiche Klangfarbe ein, welche möglichst scharf hervortreten muss. Man nimmt als Nullpunkt das Mittel beider Einstellungen.

M. Wien (Wied. Ann. 42, 593, 1891) wendet, um diese Uebelstände zu beseitigen, ein optisches Telephon an, dessen Beschreibung wir hier nur andeutungsweise geben können. Auf der Mitte der Telephonplatte ist ein leichter Stift angebracht, welcher gegen eine am einen Ende befestigte Feder von feinstem Uhrfederstahl drückt, die am anderen Ende einen kleinen leichten Spiegel trägt. Bei den Schwingungen der Telephonplatte, z. B. durch Wechselströme, oscillirt der Spiegel und ein von ihm reflectirter Lichtstrahl erscheint in einem auf den Spiegel gerichteten Fernrohr als Lichtband.

Bei galvanischen Messungen genügt es, da das Telephon nicht als akustischer Apparat verwendet werden soll, statt der Eisenplatte desselben eine dünne gewellte Neusilbermembran zu verwenden, auf die gegenüber dem Telephonmagnet ein Stück weichen Eisens gelöthet ist.

Bei der Benutzung muss die Schwingungszahl des Wechselstromes mit dem Grundton der Membran in Einklang gebracht werden, da nur dann das Instrument eine grosse Empfindlichkeit hat. Deshalb wird der Unterbrecher des Inductoriums folgendermaassen construiert: Eine gespannte Eisensaite wird in den Brückenweig der Wheatstone'schen Combination eingefügt und ihr eines Ende mit dem einen Pol eines Accumulators verbunden. Nahe ihrer Mitte taucht ein an sie angelötheter amalgamirter Kupferdraht in einen Quecksilbernappf, von dem der Strom zu den Drahtwindungen eines über der Mitte der Saite angebrachten Elektromagnetes und von diesem zum anderen Pol des Accumulators geführt wird. Die Saite wird so in Schwingungen versetzt (analog wie die Feder des Wagner'schen Hammers). Der primäre Strom

beeinflusst wird. Auch dürfen die Widerstandsrollen, selbst wenn sie bifilar gewickelt sind, nicht zu gross genommen werden, etwa bis auf 2000 Einheiten, wenn auch z. B. der zu compensirende Flüssigkeitswiderstand bis zu 100 000 Einheiten geht, da sonst Unregelmässigkeiten entstehen, wohl in Folge der nicht ganz verschwindenden Selbstinduction des Drahtes auf sich selbst, wodurch sich sein Widerstand scheinbar erhöht¹⁾).

- 490 . Bei der Anwendung alternirender Ströme ist zu vermeiden, dass in die Parallelzweige der Brücke Leiter mit Selbstinduction, also z. B. Drahtrollen u. s. f., eingefügt werden, deren Windungen beim Entstehen und Vergehen der hindurchgeleiteten Ströme auf einander inducirend einwirken. Die Inductionsströme addiren sich zu den direct hindurchgeleiteten und man erhält unrichtige Resultate. Das in die Brücke eingefügte Telephon ist dann nicht zum Schweigen zu bringen.

Auch wenn etwa in den Elektroden des Widerstandsgefässes eine elektromotorische Kraft, z. B. eine Polarisirung, auftritt, findet dies statt.

- 491 Es fragt sich, ob bei Benutzung der alternirenden Ströme die Polarisirung der Elektroden ganz oder so weit beseitigt ist, dass man die Flüssigkeit zwischen ihnen wie einen metallischen Leiter betrachten kann. In der That ist bei dieser Methode die Polarisirung principiell nicht ausgeschlossen. Wenn z. B. der erste positiv gerichtete Strom eine Polarisirung $+ \alpha$ hervorruft, welche bis zum Eintritt des zweiten gleich starken negativen sich nicht ändert, so erzeugt der letztere für sich die Polarisirung $- \alpha$, hebt also die Polarisirung $+ \alpha$ völlig auf, wenn wir annehmen, dass sich die gebildeten Gase stets wieder vereinen. Abwechselnd ist also dann die Polarisirung $+ \alpha$ und 0. Sinkt zwischen den abwechselnden Strömen die Polarisirung ein wenig, so dass je die Polarisirung des folgenden Stromes die vom ersten zurückgebliebene ein wenig überwiegt, so wird die bei den alternirenden Strömen zuletzt erscheinende

des Inductoriums wird durch die andere Hälfte der Saite geleitet. Ein zweiter, nahe ihrer Mitte angelötheter amalgamirter Kupferdraht schwebt über einem zweiten Quecksilbernäpf in der Schliessung und vermittelt bei den Oscillationen der Saite die abwechselnden Schliessungen und Unterbrechungen des primären Stromes. Der Schleifcontact der Brückenvorrichtung wird verschoben, bis sich ein passender Ausschlag des von den Inductionsströmen des Inductoriums erregten Spiegelapparates ergibt und die Spannung der Saite verändert, bis er ein Maximum wird. Der Apparat ist dann zum Gebrauch bereit; er zeigt für den Ton, für den er eingestimmt ist, einen mehr als 100 mal grösseren Ausschlag, als für jeden anderen Ton, so dass Töne höherer Periode zu vernachlässigen sind.

¹⁾ Siehe Chaperon, Compt. rend. 108, 779, 1889; Journ. de Phys. [2] 9, 481, 1890; Beibl. 13, 391. — Bei Einschaltung eines Mikrophons nebst dem Telephon in die Brücke wird nach Nebel (Rep. 24, 409, 1888; Beibl. 12, 868) die Methode noch empfindlicher. Das Mikrophon wird dabei zweckmässig in eine in die Brücke eingeschaltete primäre Spirale mit dicken Drahtwindungen, das Telephon in eine sie umgebende dünn Drahtige Inductionsspirale eingeschaltet.

Polarisation etwa $\pm 1/2 \alpha$. — Dadurch erklärt sich auch die Beobachtung von Wietlisbach ¹⁾, dass das Telephon zuweilen nicht zum Verstummen zu bringen ist, wie man auch die Einstellung vornehmen mag. Fügt man aber hinter die Flüssigkeitszelle noch eine Drahtspirale mit Eisenkern von geeigneten Dimensionen ein, so dass bei den Stromunterbrechungen Inductionsströme erzeugt werden, so hört der Ton bei richtiger Lage des Eisenkerns auf, wenn die alternirenden Ströme, wie z. B. bei der Erzeugung durch einen rotirenden Magnet, harmonisch verlaufen. Ist dies nicht der Fall, so verschwinden sie auch hierbei nicht. Jedenfalls muss man sorgfältig auf die Wirkung etwaiger Inductionsströme überall Rücksicht nehmen, wo unterbrochene oder alternirende Ströme verwendet werden ²⁾.

Auch experimentell hat F. Kohlrausch bewiesen, dass bei richtiger Verwendung der Methode und hinlänglich grossen Elektroden die durch die Polarisation verursachten Fehler völlig verschwinden. Er füllte zunächst den Apparat mit Schwefelsäure vom Maximum der Leitfähigkeit und vermehrte die Drehungsgeschwindigkeit seines Inductors durch verschiedene Belastung des Uhrwerks von 10 bis 100 Umdrehungen in der Secunde. Während bei Anwendung von blanken Platinplatten hierbei der Widerstand um etwa $1\frac{1}{2}$ Proc. verkleinert erschien, blieb er bei Berechnung auf gleiche Temperatur bei platinirten Platinplatten ganz gleich und etwa 0,6 Proc. kleiner als bei blanken. Eine zweite Versuchsreihe mit 5procentiger Kochsalzlösung ergab das analoge Resultat.

Auch wurde der Widerstand einer Lösung von Zinkvitriol vom Maximum der Leitfähigkeit zwischen amalgamirten und in Zinklösung abgekochten Zinkelektroden unter Anwendung eines constanten Stromes und ebenso mit alternirenden Strömen zwischen platinirten Platin-elektroden bei 150 Stromwechseln in der Secunde bestimmt. Die erhaltenen Werthe auf gleiche Temperatur reducirt, waren 537,49; 537,61; 537,20, also fast ganz gleich. Die grösste Differenz entsprach einer Temperaturänderung von $0,05^{\circ}\text{C}$. Aehnliche günstige Resultate zeigten, dass bei schnellen Stromwechseln (100 bis 140) die Beobachtungsfehler in den Widerständen höchstens $1/8$ Proc. ausmachten.

Auch haben wiederholte Versuche von Tollinger ³⁾ ergeben, dass man bei gehöriger Vorsicht mittelst dieser Methode dieselben Resultate erhält, wie bei Anwendung eines einseitig gerichteten andauernden Stromes. Er bestimmte die Widerstände nach der Methode von Wheatstone. In die gleich zu machenden Zweige waren zwei U-förmige Röhren mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und 2 bis 3 cm langen spiralförmigen Platindrähten als Elektroden eingeschaltet; ausserdem

¹⁾ Wietlisbach, Berl. Monatsber. 1879, S. 278, Dissertation, Zürich 1879. — ²⁾ s. Frölich, §. 357 und Elektrotechn. Zeitschr. 12, 370, 1891; Beibl. 16, 30. — ³⁾ Tollinger, Wied. Ann. 1, 510, 1877.

wurde in den einen der beiden Zweige ein constanter Widerstand ein- und ausgeschaltet und durch Verstellung der Elektroden der (calibrierten) Röhre im anderen Zweige das Galvanometer auf Null gebracht. Die Röhren befanden sich in Wasserbädern. Die Stromesdichtigkeit genügte, um das Maximum der Polarisation zu erzeugen. Die Resultate stimmen vollständig mit den nach der Methode von Kohlrausch mit alternirenden Strömen erhaltenen überein.

Bei Berechnung¹⁾ auf 18° ergab sich die Leitfähigkeit nach beiden Methoden (T und K):

	Proc.	T	K		Proc.	T	K
H ₂ SO ₄	94,5	983	980	CuSO ₄	15,1	400	596 *
	92,5	1033	1030	KHSO ₄	10,0	1436	1434 *
	84,6	927	915	K ₂ CO ₃	34,0	2100	2103 **
	30,0	6941	6912	SiCl	2,5	386	383 *
MgSO ₄	17,0	481	454 **	HNO ₃	29,7	7362	7342 **
ZnSO ₄	23,1	462	456 **	HCl	18,3	7182	7158 **

Die nach der Methode von F. Kohlrausch beobachteten Werthe unter K sind nicht besonders bezeichnet, die danach von ihm und von Tollinger beobachteten, aus denen das Mittel genommen ist, mit **, die von Tollinger allein beobachteten mit * bezeichnet.

493 Eventuell könnte auch der Uebergangswiderstand an den Elektroden, wenn sich an ihnen schlecht leitende und durch die Wechselströme nicht zu beseitigende Substanzen abscheiden, den Widerstand der Flüssigkeit zwischen ihnen zu gross erscheinen lassen. Ostwald²⁾ hat indess bei Anwendung starker oder schwacher, schnell oder langsam auf einander folgender Wechselströme bei Lösungen verschiedener anorganischer und organischer Säuren, welche in Concentrationen von $\frac{1}{10}$ bis 1 Grammmolecül auf 1 Liter Wasser verwendet wurden, keine Abweichung der Resultate beobachten können. Auch differirten die Werthe von den mittelst des Differentialgalvanometers und constanter Ströme erhaltenen nur bis auf höchstens $\frac{1}{142}$.

Versuche des Verfassers mit Einfügung verschiedener Anzahlen von Zwischenplatten zwischen die Elektroden ergaben ebenfalls, dass bei genügender Grösse der Elektroden die Polarisation und der Uebergangswiderstand nur einen verschwindenden Einfluss hatte³⁾.

Vollständig lässt sich der Fehler vermeiden, wenn man in denselben Zweig nach einander zwei verschieden lange Schichten des Elektrolyten

¹⁾ Tollinger, Wied. Ann, 1, 510, 1877. — ²⁾ Ostwald, Journ. prakt. Chem., N. F. 31, 219, 1885; Beibl. 9, 528. Vergl. auch Fitzpatrick, Rep. Phil. Assoc. 1886; Beibl. 11, 647. — ³⁾ Vergl. auch Fitzpatrick, Rep. Brit. Assoc. 1886; Beibl. 11, 467.

und eines Rheostaten I, sowie ein Galvanometer, in den Säulenzweig einen zweiten Rheostaten II einschaltet. Man bringt in beiden Fällen durch Einstellung der Rheostaten den Strom der Brücke auf Null und erhält die Stromstärke in obigem Zweige constant. Die Differenz der Einstellungen des Rheostaten I entspricht dem Widerstande des Unterschiedes der Flüssigkeitssäulen ¹⁾

V. Bei einer anderen Inductionsmethode hängten Guthrie und Boys ²⁾ ein mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefülltes Gefäss von der Form eines grossen Reagensglases von etwa 10 mm Durchmesser zwischen den Polen eines grossen Magnets an einem 13 Fuss (etwa 3,3 m) langen, 0,007 Zoll (etwa 0,78 mm) dicken, harten Stahldrahte auf. Der Magnet wurde mittelst einer Dampfmaschine um die verticale Mittellinie in gleichförmige Rotation versetzt und das Glasgefäss folgte derselben, wobei es durch Schirme vor Luftzügen geschützt war. 494

Die auf gleiche Geschwindigkeit der Rotation reducirten Drehungen des Gefässes entsprachen bei gehörigen Vorsichtsmaassregeln der Leitfähigkeit. — Leider erfordert diese von den störenden Einflüssen der Polarisation ganz freie Methode, um eine völlig gleichmässige Rotation des Magnets herzustellen, die Lage des Gefässes neben demselben stets gleich zu erhalten u. s. f., sehr grosse Hülfsmittel.

VI. Elektrostatische Methode. Auch eignet sich zur Bestimmung der Widerstände der zersetzbaren Leiter die §. 474 erwähnte, von Fuchs und Lippmann benutzte elektrostatische Methode. Die Polarisation hat dabei einen nur ganz verschwindenden Einfluss. 495

Die Flüssigkeiten werden in längere, weitere Röhren mit seitlichen Ansätzen gefüllt und in die Ansätze Platindrähte bzw. Drähte aus dem in der Flüssigkeit enthaltenen Metall, z. B. in Kupfersulfatlösung aus Kupfer, eingefügt, welche nicht bis in das weite Rohr reichen und mit dem Elektrometer und der Erde verbunden sind. Ist bei Benutzung des Elektrometers von Lippmann (siehe das Capitel Elektrolyse) die Oberfläche der Quecksilbersäule in demselben 10^4 mal kleiner als die Endfläche der seitlich eingesetzten Drähte, so ist auch die Polarisation an letzteren 10^4 mal kleiner, also ganz zu vernachlässigen ³⁾ (vgl. die Benutzung dieser Methode von Bouty w. u.).

Nur bei sehr verdünnten Lösungen stimmen nach Bouty und FousserEAU ⁴⁾ die mit Hülfe der alternirenden Ströme erhaltenen Werthe, selbst bei Ausschluss selbstinducirender Leiter und unter Anwendung

¹⁾ Mac Gregor, Proc. Roy. Soc. Canada [3], p. 21, 1884; Beibl. 8, 713, s. übrigens über eine frühere Methode von Mac Gregor, auch Trans. Roy. Soc. Canada III, 1890, p. 49; Beibl. 15, 653. — ²⁾ Guthrie u. Boys, Phil. Mag. [5] 10, 328, 1880; Beibl. 4, 140. — ³⁾ Lippmann, Compt. rend. 83, 19, 1876. — ⁴⁾ Bouty u. FousserEAU, Journ. de Phys. [2] 4, 419, 1885; Beibl. 10, 112.

grosser Elektroden, nicht mit den nach der elektrostatischen Methode (s. w. u.) gefundenen, und die Abweichungen von Beobachtungen mit demselben Material unter einander sind viel grösser nach der ersten, als nach der letzten Methode.

Dagegen hat Sheldon ¹⁾ durch eingehende Versuche gezeigt, dass beide Methoden bei gehöriger Sorgfalt für verdünnte Lösungen gleiche Resultate liefern, und die Methode der Wechselströme wegen der Bequemlichkeit und Einfachheit der elektrostatischen, bei der auch die Reinigung und Füllung der Gläser Zeit und Mühe kostet, sehr vorzuziehen ist.

Man muss übrigens bei der elektrostatischen Methode sehr vorsichtig sein, dass sich nicht eine Polarisation an den Platindrähten herstellt, die die Richtigkeit der Resultate beeinträchtigen könnte.

- 496 VII. Man hat auch wohl einen Condensator durch eine constante Säule geladen und denselben durch ein Galvanometer von bekanntem Widerstande g einmal direct, dann unter Einfügung des zu untersuchenden Widerstandes r als Brückenleitung zum Galvanometer entladen. Die beide Male gemessenen Intensitäten verhalten sich $i_g : i_{g+r} = r + g : r$. Hier entsteht indess schon während des Durchganges des Stromes eine störende Polarisation ²⁾.

4. Bestimmung des Widerstandes der galvanischen Elemente.

- 497 Der Widerstand R der permanent im Schliessungskreise bleibenden Theile der Leitung, der sogenannte wesentliche Widerstand, welcher also hauptsächlich der Säule selbst zukommt, kann mittelst verschiedener Methoden bestimmt werden. Bei einer Anzahl derselben durchfliessen während der Bestimmung verschieden starke Ströme die Elemente. Dadurch ändert sich in Folge von Abscheidung mehr oder weniger gut oder schlecht leitender und elektromotorisch wirksamer Substanzen der Widerstand R und die elektromotorische Kraft E der Kette, so dass die Prämissen der Berechnung von R , welche R und E während der Bestimmungen als constant voraussetzen, sich ändern. Selbst bei den sogenannten constanten Ketten ist letzteres nicht vollständig der Fall. Derartige ältere Methoden, welche wir des historischen Interesses wegen kurz anführen, sind die folgenden.

- 498 I. Methode von Ohm. Man fügt die Kette mit einem Rheostaten in einen Schliessungskreis ein und bringt durch Einschalten der Rheostatenlängen l_1 und l_2 die Stromstärke auf die Werthe I_1 und I_2 ; dann ist $I_1 = E/(R + l_1)$; $I_2 = E/(R + l_2)$, also

$$R = (I_2 l_2 - I_1 l_1)/(I_1 - I_2).$$

¹⁾ Sheldon, Wied. Ann. 34, 122, 1888. — ²⁾ Th. Bruce Warren, Phil. Mag. [4] 90, 441, 1870.

II. Methoden von Wheatstone¹⁾. 1. Man leitet den Strom 499 der Säule durch einen Rheostaten und ein Galvanometer und bestimmt den Ausschlag der Nadel des letzteren. Man schaltet jetzt neben dem Galvanometer als Brückenschliessung einen Draht ein, der mit dem Draht des Galvanometers gleichen Widerstand besitzt, und bringt durch Verkürzen des Drahtes des Rheostaten um die Länge l den Ausschlag der Galvanometernadel auf die frühere Grösse.

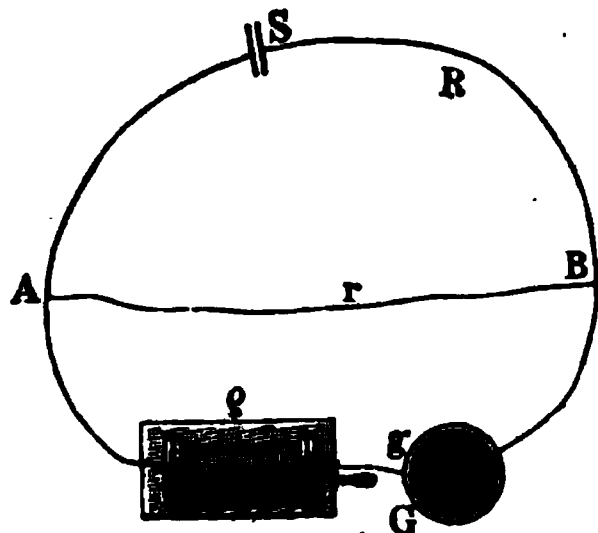
Der Widerstand R ist $R = 2l$.

2. Man schliesst ein Element mit einem auf Null gestellten Rheostaten und einem Galvanometer zu einem Schliessungskreise und beobachtet die Intensität I am Galvanometer. Sodann fügt man ein zweites, dem ersten genau gleiches Element neben dem ersten in gleicher Lage hinzu und bringt durch Einschalten der Länge l des Rheostatendrahtes die Intensität wieder auf die frühere. Wiederum ist $R = 2l$.

3. Hat man den Widerstand R eines Elementes bestimmt und will den Widerstand R_1 eines grösseren oder kleineren von gleicher elektromotorischer Kraft bestimmen, so fügt man es statt des ersten in den ein Galvanometer und einen Rheostaten enthaltenden Stromkreis ein und verändert den Rheostatendraht um die Länge l , dass die Intensität die frühere ist. Dann ist $R_1 = R \pm l$.

III. Methode von Mouton²⁾. Man leitet den Strom des Ele- 500 mentes S durch einen Rheostaten ϱ und ein Galvanometer G , schaltet vor

Fig. 191.



beiden eine Brückenleitung r ein und bestimmt die Stromstärke I am Galvanometer. Sind die Widerstände im Zweige ASB , im Rheostaten, im Galvanometer und in der Brückenleitung R , ϱ , g und r , so ist $I = Er/[R(r + \varrho + g) + r(\varrho + g)]$. Wird die Brückenleitung entfernt und durch Abänderung der Rheostatenlänge auf den Werth ϱ_1 , die Stromstärke wieder auf I gebracht, so ist $I = E/(R + \varrho_1 + g)$, also $R = r(\varrho_1 - \varrho)/(\varrho + g)$.

Ist der Widerstand des Galvanometers g sehr klein, so ist $R = r(\varrho_1 - \varrho)/\varrho$ zu setzen³⁾.

Ist der Widerstand der Galvanometerleitung im Gegentheil sehr gross und der Ausschlag mit und ohne Brückenleitung gleich I und I_1 , der Widerstand der Brückenleitung aber Eins, so ist $R = I/I_1 - 1$ ⁴⁾.

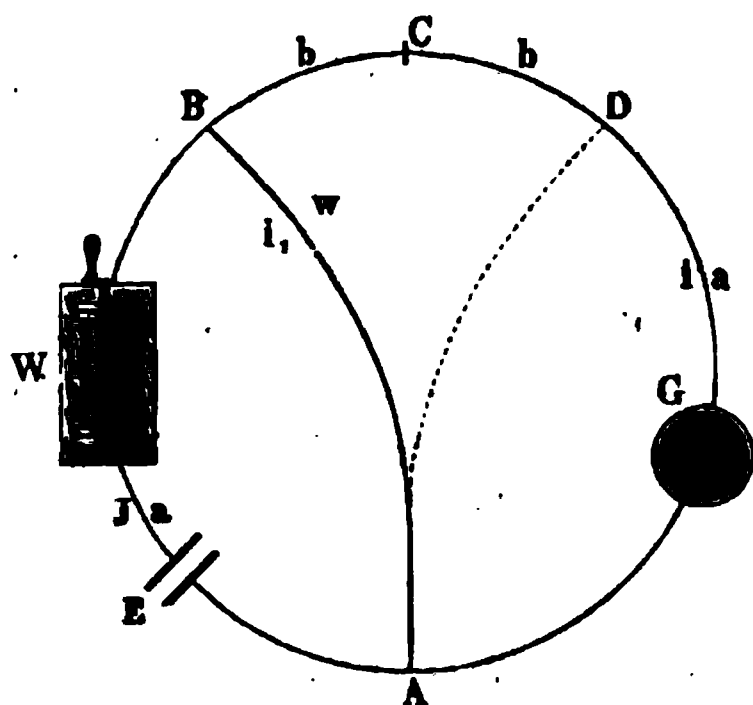
¹⁾ Wheatstone, Phil. Trans. 1843, 2, 318; Pogg. Ann. 62, 526. —

²⁾ Mouton, J. de Phys. 5, 114, 1876. — ³⁾ Eine ähnliche Methode von Goodrich (Nature 19, 339, 1879; Beibl. 3, 629) und von Ottensen, wobei nur der Widerstand r bei einem zweiten Versuch auf r^1 gebracht wird (Elektrotechn. Zeitschr. 8, 80, 1887; Beibl. 11, 545). — ⁴⁾ S. auch Tumliroz, Wied. Ann. 37, 527, 1889; vgl. dagegen Uppenborn, Wied. Ann. 41, 859, 1890.

- 501 IV. Methode von Discher¹⁾. Man leitet den Strom der Kette durch die eine Windungsreihe eines Differentialgalvanometers und dann durch beide Windungsreihen neben einander in gleichem Sinne und bringt durch Einfügung einer Rheostatenlänge l als Brückenschliessung zum Galvanometer die Ablenkung auf das frühere. Dann ist der Widerstand der Kette $R = l$.

- 502 V. Methode von W. Siemens²⁾. Die Kette E ist zugleich mit einem Rheostaten W (Fig. 192) durch einen Drahtkreis geschlossen, in

Fig. 192.



den bei G ein Galvanometer eingefügt wird. Es seien die Widerstände der beiden Hälften der Schliessung $A E W C = C G A$. Verbindet man den Punkt A der Schliessung mit einem Punkte B derselben, der näher an E liegt als C , ist der Widerstand von $A E W B C$ gleich a , der Widerstand von $B C$ gleich b , von $A B$ gleich w , die Intensität in den drei Zweigen $A E W B$, $B A$, $B C G A$ gleich I, i_1, i , so ergibt sich aus den Formeln von Kirchhoff für die Kreise

$A W E B C G A$ und $A B C G A$ und weil $I = i + i_1$ ist,

$$i = \frac{E w}{a^2 + 2 a w - b^2}.$$

Schaltet man die Leitung um, dass A nunmehr durch denselben Draht mit einem Punkte D verbunden ist, der ebenso weit (um b) jenseits C liegt, wie B diesseits, so ändert sich die Intensität i nicht, da b in der Formel für i im Quadrat vorkommt.

Ist demnach $BCD = 2b$ ein gegebener Widerstand (etwa der ein- bis zweifache der Kette), bleibt der Zweig $ADCB$ bei den Versuchen ungeändert, so braucht man nur in den die Kette E enthaltenden Zweig vermittelt des Rheostaten W einen solchen Widerstand W einzufügen, dass beim schnellen Wechsel der Verbindung von A mit B oder D mittelst einer Wippe die Stromintensität im Galvanometer unverändert bleibt. Dann muss auch der Widerstand der Zweige $A E W B$ und $D A G D$ gleich sein, also der der Kette

$$R = G - W = (a - b) - W.$$

Auch hier ist bei beiden Lagen des umzuschlagenden Armes der Widerstand in dem die Kette enthaltenden Zweige nicht gleich³⁾.

¹⁾ Discher, Schlömilch's Zeitschr. 26, 138, 1878; Beibl. 2, 273. —

²⁾ Werner Siemens, Pogg. Ann. Jubelband, S. 445, 1874. — ³⁾ Vgl. auch eine ähnliche Methode von R. O. Peirce jr., Proceed. Amer. Acad. [4] 4, 140, 1877; Beibl. 1, 626 und Canter, Elektrotechn. Zeitschr. 9, 123, 1888; Beibl. 12, 370.

VI. Vermittelst des Elektrometers kann man den Widerstand R 503 der Ketten freilich mit denselben Fehlerquellen bestimmen. Man misst die Spannungsdifferenz E an den Polen der geöffneten Kette, schliesst sie dann durch einen Draht vom Widerstande l und misst wieder die Spannungsdifferenz E_1 . Dann ist

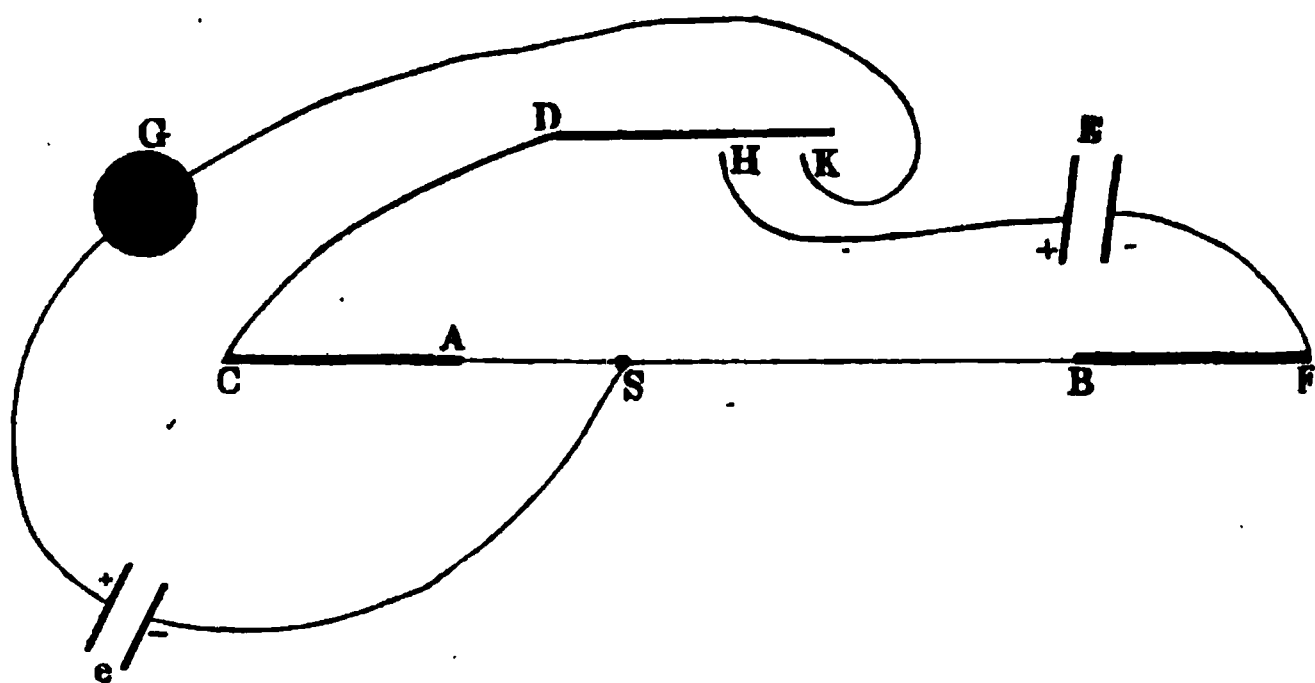
$$E_1 = E \frac{l}{R + l}, \quad R = l \frac{E - E_1}{E_1} {}^1).$$

Bei anderen Methoden hat man diese Fehler zu vermeiden gesucht 504 und zunächst den Widerstand der Kette ohne Durchgang des Stromes gemessen. Als derartige Methoden sind zu erwähnen:

VII. Methode von Werner Siemens. Zwei ganz gleiche Elemente, bzw. gleiche Anzahlen von Elementen einer Säule werden mit ihren einen gleichnamigen Polen mit einander verbunden und mittelst der anderen Pole in den einen Zweig einer Wheatstone'schen Brücke eingeschaltet. Man kann dann den Widerstand der beiden verbundenen Elemente wie den jedes anderen stromlosen und unpolarisierbaren Leiters bestimmen. Durch Verändern der Richtung des messenden Stromes bei der Nullstellung der Nadel in der Brücke kann man sich von der Abwesenheit der Polarisation überzeugen. Anwendung alternirender Ströme ist auch hier angezeigt ²⁾.

VIII. Unter Anwendung der später ausführlicher zu behandelnden 505 Compensationsmethode von E. du Bois-Reymond zur Bestimmung

Fig. 193.



elektromotorischer Kräfte misst Beetz ³⁾ den inneren Widerstand der Ketten in folgender Art ohne Einfluss einer Polarisation. Man verbindet die Kette E , Fig. 193, deren elektromotorische Kraft E , deren

¹⁾ Fuchs, Pogg. Ann. 156, 156, 1875. — ²⁾ Werner Siemens, Anweisung zum Gebrauch des Universalgalvanometers; vgl. auch Fleischl, Wien. Ber. [2] 75, 1877. — ³⁾ Beetz, Ber. d. Münchn. Akad. 7. Jan. 1871; Pogg. Ann. 142, 573, 1871.

zu messender Widerstand R sei, mit einem ausgespannten Draht AB von 1 m Länge und etwa 0,7 Ohm Widerstand, an den sich bei A ein Stöpselrheostat AC , bei B ein vorläufig auf Null gestellter Stöpselrheostat BF anschliesst. Die Verbindung wird durch sehr dicke Drähte CD , EF und EH von verschwindendem Widerstand bewirkt. Draht D trägt eine Feder, welche beim Heben und Loslassen sich auf die Contactstelle H legt und dann auf eine zweite Contactstelle K schlägt. Hierdurch wird ein zweiter Schliessungskreis $CDKGeS$ geschlossen, der eine Kette e von der elektromotorischen Kraft $e < E$ und ein Spiegelgalvanometer G enthält und dessen Ende S auf dem Draht AB schleift (vergl. das Cap. „Elektromotorische Kräfte“). Man ändert den Rheostaten AC so ab, dass nach einander zwei verschiedene Längen seines Drahtes in die Schliessung eingeschaltet sind, und verändert jedesmal die Contactstelle S des Drahtes eS mit AB , bis das Galvanometer G keinen Strom mehr anzeigt.

Es sei in beiden Fällen der Widerstand des Zweiges FAC der Leitung gleich b_1 und b_2 . Die Länge CS sei dabei bezw. gleich a_1 und a_2 . Dann ist:

$$\frac{E}{e} = \frac{b_1 + R}{a_1} = \frac{b_2 + R}{a_2},$$

also

$$R = \frac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{a_2 - a_1} \text{ und zugleich } \frac{E}{e} = \frac{b_2 - b_1}{a_2 - a_1}.$$

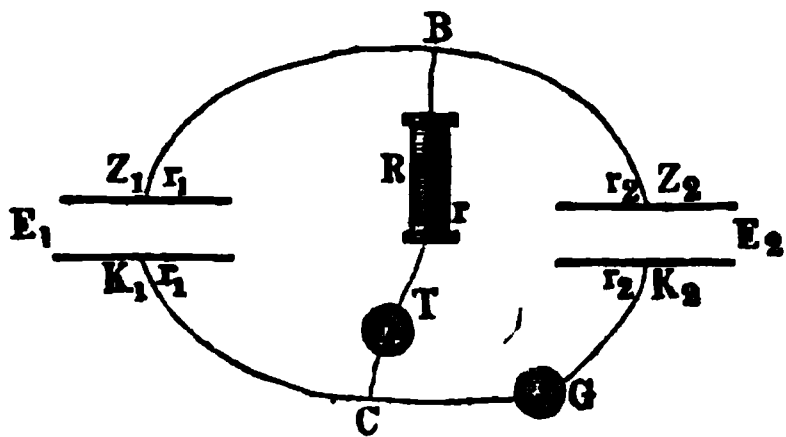
Wie wir später sehen werden, ist die Einstellung des Galvanometers auf Null durch Verschiebung von S und die Bestimmung von R nicht ausführbar, wenn E/e kleiner ist als $(b_1 + R)/b_1$ oder $(b_2 + R)/b_2$, wo im Nenner b_1 und b_2 die grössten Werthe sind, die man a_1 und a_2 geben kann. Dann kann man bei B den Draht AB durch Einfügen einer beliebigen Länge des Drahtes des Rheostaten BF in die Schliessung verlängern und so obige Grenze hinausrücken. Freilich können auch hier, da schon bei dem Aufsuchen der Nullstellung Ströme die Kette durchfliessen, kleine Aenderungen derselben eintreten, die aber durch möglichst kurz dauernde Contacte sehr verkleinert werden können ¹⁾.

- 506 IX. Methode von v. Waltenhofen ²⁾. Man bringt in der §. 353 beschriebenen Drahtcombination an Stelle der Säule $Z_1 K_1$, Fig. 194, eine constante Säule, an Stelle von $Z_2 K_2$ die auf ihren Widerstand zu untersuchende Kette. Man schaltet sodann in den Zweig $BZ_2 K_2 C$ ein Spiegelgalvanometer G von bekanntem Widerstande und in den Brückenzweig BC ein ebensolches zweites Galvanometer T und einen Rheostaten

¹⁾ Ein hierzu, wie zur Bestimmung elektromotorischer Kräfte construirter Universalcompensator von Beetz s. Wied. Ann. 3, 1, 1878; auch ein Apparat von Fuchs, Wied. Ann. 21, 274, 1884. — ²⁾ von Waltenhofen, Pogg. Ann. 134, 218, 1868.

R ein. Man führt durch Einstellung des Rheostaten die Intensität des Stromes im Zweige BZ_2K_2C auf Null zurück, so dass in der Kette Z_2K_2 keine chemischen Veränderungen eintreten können. Man vermindert

Fig. 194.



sodann den Widerstand des die constante Säule enthaltenden Zweiges BZ_1K_1C um eine kleine Grösse.

Dadurch steigt die Intensität in den Zweigen BZ_2K_2C und $BRTC$ um dI_2 und dI . Dann ist das Verhältniss der Widerstände der Zweige BZ_2K_2C und BRC :

$$r_2 : r = dI : dI_2,$$

wie nach den Kirchhoff'schen Formeln für I und I_2 und durch Differentiation derselben nachzuweisen ist.

Da hier in einem Falle der Strom im Element Z_2K_2 auf Null reducirt, im anderen auf einen kleinen Werth gebracht ist, fallen wegen des oben erwähnten Grundes die Resultate, wie auch v. Waltenhofen angiebt, häufig grösser oder kleiner aus, als sie sein sollten.

Ersetzt man die Säulen Z_1K_1 und Z_2K_2 durch zwei Säulen von n_1 und n_2 gleichen Elementen, von denen jedes den Widerstand ϱ hat, bringt I_2 auf Null und vernachlässigt den Widerstand ausser der Säule in der Leitung BZ_1K_1C , so ist $r_1 = n_1\varrho$, und es folgt:

$$n_2 = n_1 \frac{r}{r + n_1\varrho}, \text{ also } \varrho = \frac{r(n_1 - n_2)}{n_1 n_2} {}^1).$$

Mittelst noch anderer Methoden bestimmt man den Widerstand R 507 der Ketten zu einer beliebigen Zeit während des Durchganges des Stromes, so dass man hierbei auch die zeitlichen Aenderungen von R messen kann.

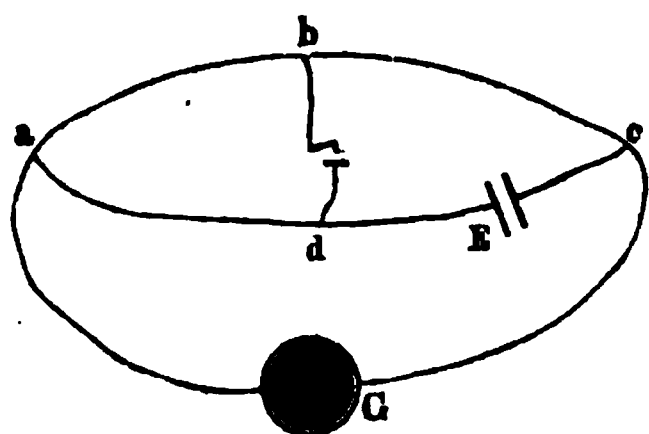
X. Methode von Less²⁾. Da ein constanter Strom ein Telephon nicht zum Tönen bringt, kann man den Widerstand eines Elementes, wie den jedes anderen Leiters mittelst der Brückenmethode, etwa in der Anordnung von Fr. Kohlrausch (§. 483) unter Anwendung alternirender Ströme bestimmen, wobei man das Verschwinden des Tones in der Brücke durch ein Telephon controlirt. Man schaltet dabei in den das Element enthaltenden Zweig eine Tangentenbussole oder ein Ampèrometer von bekanntem Widerstande ein, den man nachher von dem gemessenen Widerstande des Zweiges subtrahirt, um zugleich die Stromstärke im Element messen zu können³⁾.

¹⁾ Aehnlich auch Raynard, Compt. rend. 65, 170, 1867. — ²⁾ E. Less, Wied. Ann. 15, 80, 1882; vergl. auch B. O. Peirce und R. W. Wilson, Sill. Journ. [3] 38, 465, 1889; Beibl. 14, 177. — ³⁾ Nach einer mehr technischen Methode von Uppenborn schaltet man in die vier Parallelzweige der Wheatstone'schen Drahtcombination $A(BD)C$ vier gleiche Elemente in gleicher Richtung, alle z. B. mit ihren positiven Polen nach A gerichtet, wodurch die Strom-

- 508 XI. Methode von Mance¹⁾. Man fügt in der Wheatstone'schen Drahtcombination, Fig. 195, die Kette E in einen der Parallelzweige, z. B. cd , ein, bringt in den unverzweigten Theil aGd ein Galvanometer und in die Brücke einen Schlüssel. Man ändert die Widerstände so ab, dass das Galvanometer einen gleichen Ausschlag giebt, wenn die Brückenleitung geschlossen oder geöffnet ist; dann verhalten sich die Widerstände der vier Zweige $ad : dc = ab : bc$ (vergl. §. 356).

Am besten werden die Widerstände ab und bc klein und gleich genommen, $aGc = ab + bc$, und ad wird abgeändert. Dabei ändert

Fig. 195.



sich aber die Stromstärke in dem die Säule enthaltenden Zweige dc . — Ferner erzeugen meist die Elemente in der Galvanometerleitung zu starke Ströme. Deshalb schaltet Lodge²⁾ in den Galvanometerzweig noch einen Condensator von etwas über ein Mikrofara Capacität. Guglielmo³⁾ macht $ab = bc$, und fügt in den Brückenzweig bd einen Interruptor, der bd nach dem Schluss von

cd plötzlich schliesst, statt des Galvanometers ein Quadrantelektrometer ein. Ist die an letzterem abgelesene Potentialdifferenz e , so ist die elektromotorische Kraft des untersuchten Elementes $2e$. Mit dem Widerstande der Brücke nimmt die Empfindlichkeit der Methode ab. Man kann also den Strom um viel weniger wachsen lassen, um bei einer Verminderung des Verhältnisses der beiden Theile des Messdrahtes um etwa $1/2$ Proc. eine Ablenkung der Galvanometernadel zu beobachten, als bei der Mance'schen Methode⁴⁾.

- 509 XII. Nach von Lang⁵⁾ kann man auch $2n$ gleiche Elemente hinter einander schalten und durch einen Draht schliessen. Man sucht

stärke in der Brücke BD nicht geändert wird, ein und bestimmt den Widerstand durch Wechselströme. Man kann noch A und C durch einen Spannungs- oder Strommesser verbinden und so Widerstands-, Strom- und Spannungsmessungen gleichzeitig ausführen (Uppenborn, Elektrotechn. Zeitschr. 12, 157, 1891; Beibl. 15, 426). — ¹⁾ Mance, Proceed. Roy. Soc. London 1871, 19. Jan. — ²⁾ Lodge, Phil. Mag. [5] 3, 515, 1877; Beibl. 1, 421. — ³⁾ Guglielmo, Atti di Torino 16, 1881; Beibl. 5, 524. Zweckmässig schaltet man auch hier in den Zweig cd noch einen strommessenden Apparat ein. Auch kann man in den Galvanometerzweig noch eine elektromotorische Kraft, entgegengesetzt der Potentialdifferenz an den Enden desselben einfügen, und dadurch den Strom in der Kette, und ebenso den Strom im geschlossenen Diagonalzweig beliebig verändern, so z. B. auf Null reduciren, wenn man den Widerstand des Galvanometerzweiges auch beliebig verkleinert. — Verbesserungen und Berechnungen der vortheilhaftesten Bedingungen dieser überwiegend technisches Interesse darbietenden Methode vergl. Solotareff, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 16 [2], 142, 1884; Beibl. 9, 313. Guglielmo, Atti di Torino 20, 279, 1885; Beibl. 9, 544. — ⁴⁾ von Orth, Dissert. der Univ. Rostock. Berlin, Sauer, 1887; Beibl. 12, 266. — ⁵⁾ von Lang, Wied. Ann. 26, 145, 1886.

auf letzterem durch Verbindung mit dem Halbirungspunkte A der Säule mittelst eines Galvanometers einen Punkt B , so dass durch letzteres kein Strom fliesst, A und B also auf gleichem Potential, die Widerstände beider Hälften der Säule bis zu den Punkten A und B hin also gleich sind. Nach Entfernung des Galvanometers kann man dann z. B. mittelst der Wheatstone'schen Methode den Widerstand der beide Säulenhälften enthaltenden Parallelzweige bestimmen, welche gleich der Hälfte des Widerstandes der halben Batterie sind.

Den Widerstand des porösen Diaphragmas eines Elementes 510 mit einer Flüssigkeit kann man bestimmen, indem man es zwischen zwei Elektroden in die Flüssigkeit des Elementes einsetzt, den Widerstand misst, und dann dieselbe Messung ohne Diaphragma wiederholt. Die Differenz der beide Male erhaltenen Werthe giebt den gesuchten Widerstand. — Bei einem Element mit zwei Flüssigkeiten bestimmt man den Widerstand bei zwei verschiedenen Abständen der Metallplatten vom Diaphragma. Die Differenz der erhaltenen Werthe giebt den Widerstand der ausgeschalteten Flüssigkeiten, woraus man den Widerstand derselben bis zum Diaphragma selbst berechnen kann. Man subtrahirt den letzteren Werth von den zuerst erhaltenen, um den des Diaphragmas zu bestimmen ¹⁾.

5. Angaben über die Leitfähigkeit.

a) Allgemeines.

Um zu entscheiden, ob ein Körper ein Leiter oder ein Nichtleiter 511 der Elektrizität sei, hat man ihn in früheren Zeiten meist auf seiner einen Seite mittelst der Hand oder einer metallischen Verbindung zur Erde abgeleitet und mit der anderen Seite an ein geladenes Elektroskop gebracht, welches auch wohl noch mit der inneren Belegung einer Leydener Flasche verbunden war. Entlud es sich schneller, als wenn es sich selbst überlassen blieb, so war der Körper ein Leiter, im gegen-theiligen Falle ein Nichtleiter. Aus der Schnelligkeit der Entladung konnte man annähernd auf die Leitfähigkeit des Körpers schliessen. Die festen Körper wurden in Stangenform, die pulverförmigen in Glasröhren verwendet, die beiderseits durch Korke geschlossen waren, durch welche Stahlnadeln bis in das Pulver hineinragten.

Zweckmässiger schaltet man den Körper zwischen zwei Metallelektroden, die eventuell zu grossen Platten ausgedehnt werden, in den Schliessungskreis einer galvanischen Säule zugleich mit einem empfind-

¹⁾ Eine ähnliche Methode, bei der diese Widerstände aus den Potentialgefällen mittelst des Elektrometers gemessen werden, s. Branly, Ann. scient. de l'école normale 2, 241, 1873.

lichen Galvanometer und einem Schlüssel ein. Giebt die Nadel des Galvanometers bei der Schliessung des Schlüssels einen dauernden Ausschlag (der auch in Folge der Polarisation nach längerer Zeit allmählich verschwinden kann), so ist der Körper ein Leiter. Indess hat man darauf zu achten, dass ein zwischen zwei Metallplatten gebrachter Nichtleiter sich wie in einem Condensator durch den Strom der Säule dielektrisch ladet und somit ein allmählich verschwindender Ladungsstrom entstehen kann. (Vergl. im Cap. Dielektricität die Methoden zur Trennung der Ladung und Leitung.) Zeigt sich gar kein Ausschlag oder nur im ersten Moment, so ist der Körper ein Nichtleiter.

Körper, welche im geschmolzenen Zustande untersucht werden sollen, werden in einem Platintiegel geschmolzen, der mit dem einen Pol einer Säule verbunden ist; dann wird in die Masse ein mit dem anderen Ende der ein Galvanometer enthaltene Leitung verbundener Platindraht eingetaucht. Man kann auch die Substanzen in U-förmigen Glas- oder Porcellanröhren schmelzen, in deren beide Schenkel zwei mit den Leitungsdrähten der Säule verbundene Platindrähte gesenkt werden. — Bereits flüssige Körper werden ebenso untersucht.

Dabei bietet sich indess eine kaum ganz zu überwindende Schwierigkeit. Werden die Theilchen der Körper an den Elektroden mit der Elektricität derselben geladen, so werden sie abgestossen und bewegen sich je nach der Ladung, den Reibungswiderständen u. s. f. mit verschiedener Geschwindigkeit zu der entgegengesetzt geladenen Elektrode hin. Die hierbei entstehenden mechanischen Strömungen bedingen eine Ausgleichung der Elektricitäten, welche einer directen Leitung derselben von Molecül zu Molecül ganz ähnlich wirkt. Man bezeichnet diesen Vorgang als Leitung durch Convection.

- 512 So weit sich nach den vorliegenden Versuchen bestimmen lässt, kann man u. A. die folgenden Körper als sehr schlechte oder Nichtleiter bezeichnen: Diamant, Schwefel, Phosphor, flüssiges Chlor, Brom, festes und geschmolzenes Jod, dasselbe gelöst in Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel, festes Chlorhydrat, die Verbindungen von Chlor, Brom und Jod unter einander¹⁾, Vierfach-Chlor- und Jodzinn leiten kaum, ebenso bei Sättigung mit trockenem Chlor, oder mit Schwefelwasserstoff, oder Chlorwasserstoff, oder ihre Lösung in Chloroform oder trockenem Aether. Die alkoholische Lösung leitet etwas unter Auftreten einer Polarisation und Abscheidung von Zn Cl_2 an der Kathode²⁾. Ferner leiten nicht Antimontrioxyd, -Pentachlorid, Arsenchlorür, Jodschwefel, Chlorphosphor, Chlorkohlenstoff, wasserfreie Schwefelsäure, feste Kieselsäure, Borsäure, Jodsäure, Eisenoxyd, Zinnoxid in festem Zustande, viele organische Verbindungen, wie ätherische Oele, feste

¹⁾ Hittorf, Wied. Ann. 4, 405, 1878; im Gegensatz zu den Versuchen von J. Brown mit käuflichen Präparaten. Phil. Mag. [5] 31, 449, 1891; Beibl. 15, 587. — ²⁾ W. Coleridge, Phil. Mag. [5] 29, 383, 1890; Beibl. 14, 818.

Alkaloide, Harze (wie Bernstein, Schellack), Holzfaser, Gummi, Papier, Kautschuk, Ebonit, Guttapercha, Leder, Pergament, Federn, Haare, Wolle, Seide, Wachs, genug fast alle Verbindungen, welche nicht aus gleichen Aequivalenten der verbundenen Stoffe bestehen, ebenso die meisten aus gleichen Aequivalenten zweier Elemente bestehenden binären Verbindungen im festen Zustande, Magnesia, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, die meisten Salze im festen Zustande, auch Glas, Porcellan und Eis bei sehr niederen Temperaturen u. s. f.¹⁾.

Quarzfäden leiten sehr schlecht; an denselben aufgehängte elektrisirte Goldblättchen behalten lange ihre Divergenz, polirte Quarzstücke leiten etwas weniger besser²⁾.

Wir werden weiter unten ausführlichere Untersuchungen hierüber mittheilen.

Viele Nichtleiter condensiren durch ihre hygroskopischen Eigenschaften auf ihrer Oberfläche Feuchtigkeit aus der Luft, die eventuell Spuren von ihnen auflöst. Sie werden dadurch bessere Leiter; so z. B. Papier, verschiedene Hölzer, Kiesel u. s. f., auch frisch gespaltene Glimmerblättchen, welche nicht leiten, aber an der Luft bald leitend werden³⁾, namentlich auch verschiedene Sorten von Glas⁴⁾. Diese Condensation wächst, wenn man die Flächen der Körper rauh macht. Deshalb isolirt eine matt geschliffene Glasplatte viel schlechter, als eine blanke⁵⁾; ein Schellack- und Bernsteinstäbchen, ein Stück Retinasphalt⁶⁾ mit glatter Oberfläche isoliren, mit rauher weniger. Findet hierbei eine allmähliche Zersetzung der Oberfläche unter Bildung sehr hygroskopischer Substanzen statt, z. B. von kohlensaurem Kali bei einzelnen Glasarten, so verlieren die Körper ihr Isolationsvermögen auf die Dauer⁷⁾.

¹⁾ Die meisten Angaben von Faraday, Exp. Res. Ser. 4, §. 380, 1833 u. f. Eine Angabe, dass Jod leiten soll, ist von Beetz (Pogg. Ann. 92, 452, 1854) widerlegt worden; die Leitung beruht auf Verunreinigungen. Dass sehr kaltes Eis nicht leitet, ist für Reibungselektricität lange bekannt (vgl. Encycl. metropol. Lond. 1830, Electricity p. 72), für den galvanischen Strom von Erman (Gilb. Ann. 11, 166, 1802), Bouvier (ibid. 13, 434) und Faraday (l. c.) gezeigt worden. Die Abwesenheit der Leitung bei Brom s. Balard (Ann. de Chim. et de Phys. 32, 345, 1826; Pogg. Ann. 8, 123). — Aeltere Angaben mit Hülfe der Reibungselektricität s. Encycl. metrop. l. c.; Riess, Reibungselektricität 1, 27 u. f.; für Schwefel, Zinkoxyd, Gummi arabicum auch Riess, ibid. p. 35. Die Angaben stimmen mit den im Text gegebenen im Allgemeinen überein, sind aber durch die hygroskopische Feuchtigkeit auf den Körpern zum Theil unsicher. — Dass metallisches Aluminium- und Beryllumpulver nicht leitete (Riess, l. c.), beruhte nur auf Mangel an Continuität. — ²⁾ P. V. Boys, Phil. Mag. [5] 28, 14, 1889; Beibl. 13, 709. — ³⁾ Riess, Reibungselektricität 2, 221. — ⁴⁾ Schon von Hawksbee beobachtet s. Einleitung. — ⁵⁾ Dass eine ganz frisch polirte Glasplatte anfangs schlechter isolirt, als nach einiger Zeit, könnte von der Verdunstung des in kleinen Mengen zurückbleibenden Polirmittels herrühren (vergl. Priestley, History of electricity, übers. von Krünitz, p. 469, 1772, Berlin). — ⁶⁾ Riess, Pogg. Ann. 64, 49, 1845. — ⁷⁾ Auch das zur Herstellung von Condensatoren empfohlene Hartglas (Ducretet, Compt. rend. 90, 363, 1880), welches weniger leicht von Funken durchbohrt wird, ist nicht frei von Hygroskopicität und isolirt nicht immer gut.

Durch Vertreiben der Feuchtigkeit beim Trocknen der Körper über Phosphorsäureanhydrid oder bei mässigem Erwärmen kann man sie wieder zu guten Isolatoren machen, wenn sie nicht dauernd auf der Oberfläche zersetzt sind. So verhalten sich auch verschiedene Mineralien, z. B. der sehr hygroskopische Marekanit, Obsidian, Dichroit, die unter 15° gut leiten, über 30° isoliren¹⁾. Völlig getrocknet isolirt der Marekanit auch bei niederen Temperaturen, nimmt aber sehr bald wieder hygroskopische Feuchtigkeit auf²⁾.

In ähnlicher Weise oxydirt sich der Schwefel im Ebonit nach längerem Gebrauch, namentlich nach wiederholtem Elektrisiren, z. B. bei Verwendung des Ebonits zu Elektrophorkuchen oder Fassungen an Elektrisirmaschinen, in Folge der Ozonbildung zu Schwefelsäure, die aus der Luft Wasser anzieht. Durch Putzen mit Wasser und Magnesia usta und Trocknen kann man die Isolation so ziemlich wieder herstellen³⁾.

Hält man die Oberfläche von nicht leicht zersetzbaren Gläsern völlig trocken, so leiten sie sehr schlecht. So blies Canton⁴⁾ an 8 bis 9 Zoll lange Röhren etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll weite, dünnwandige Glaskugeln an, lud sie innen und versiegelte die Röhren. Sie zeigten sich noch nach Jahren elektrisch, wenn man sie an der einen Seite etwa in einer Entfernung von 5 bis 6 Zoll vor ein Feuer hielt und dadurch daselbst erwärmte und leitend machte (s. w. u.). An der kalt gebliebenen Stelle erhält man die entgegengesetzte Elektricität, wenn man die Kugeln beim Erwärmen an einen seidenen Faden hängt. Man kann auch die Kugeln durch die erwärmte Stelle laden.

Auf der Feuchtigkeit beruht ebenfalls die je nach Umständen sehr veränderliche Leitfähigkeit von verschiedenen Hölzern, Kieselsteinen u. s. f., bei denen man nach dem Durchgang des Stromes eine Polarisation in Folge der Zersetzung der Feuchtigkeit nachweisen kann und die nach dem Trocknen schlechter leiten⁵⁾. Eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes hat überwiegend praktisches Interesse.

514 Unter den übrigen Körpern, welche Leiter der Elektricität sind, muss man zwei Gruppen unterscheiden.

1) Die Leiter erster Classe, welche den galvanischen Strom durchlassen, ohne gleichzeitig in ihre Bestandtheile zersetzt zu werden. Zu diesen gehören die Metalle, ihre Legirungen, Graphit, Kohle, eine Reihe von Schwefelmetallen, einige Superoxyde, wie Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd⁶⁾ u. s. w.

¹⁾ Erman glaubte hieraus auf eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperaturerhöhung schliessen zu können (Pogg. Ann. 25, 607, 1832). —

²⁾ Hankel, Leipziger Berichte 1851, S. 118. — ³⁾ Gruel, Pogg. Ann. 156, 483, 175. — ⁴⁾ Canton, s. Priestley, History of electricity, übersetzt von Krünitz; Righi, Mem. di Bologna [3] 10, 1879; Beibl. 4, 216. — ⁵⁾ Vergl. du Moncel, Compt. rend. 79, 41, 110, 154, 295, 356, 591, 753, 945, 1874; 81, 312, 390, 425, 514, 649, 766, 864, 1875; 82, 39, 793, 1876; Ann. de Chim. et de Phys. [5] 10, 194, 459, 1877. — ⁶⁾ Die Leitung von Braunstein und Blei-

2) Die Leiter, welche den galvanischen Strom durchlassen und zugleich durch ihn zersetzt werden, die „Leiter zweiter Classe“, zu denen die binären Verbindungen, die erhitzten oder geschmolzenen Salze, wie Chlorblei, Chlorsilber, chlorsaures, kohlensaures, salpetersaures Natron, geschmolzenes Glas u. s. f., auch eine Reihe stark erhitzter und geschmolzener Schwefelmetalle gehören; ebenso die Salze in ihren wässerigen und alkoholischen Lösungen, ferner die (ganz wasserfreien?) ätherischen Lösungen von Quecksilberchlorid, Platinchlorid, salpetersaurem Uranoxydul. Alkalien sollen nach Connel¹⁾ nicht leiten und nicht zersetzt werden. Alkohol selbst leitet schlecht, Aether noch schlechter.

Man kann sich überzeugen, ob ein Körper in die erste oder zweite 515 Classe der Leiter gehört, indem man untersucht, ob sich an den in ihn eingesenkten Enden der Leitung oder Elektroden seine Bestandtheile ausgeschieden haben oder nicht. Das empfindlichste Kriterium der Zersetzung der dem Strome unterworfenen Körper ist indess, dass man nach dem Durchleiten des Stromes die in ihnen befindlichen Elektroden schnell von dem Schliessungskreise der Säule loslöst und mit einem sehr empfindlichen Galvanometer verbindet. Die geringste Abscheidung der heterogenen Bestandtheile des Körpers auf den Elektroden erzeugt dann die elektromotorische Kraft der Polarisation, welche sich durch einen Strom im Galvanometer zu erkennen giebt. Die Umschaltung des dem Strome unterworfenen Körpers aus dem Schliessungskreise der Säule in den des Galvanometers kann mit den in den ersten Paragraphen des Capitels „Polarisation“ näher zu beschreibenden Apparaten vorgenommen werden. Dabei ist indess zu beachten, dass, wenn die Körper sehr schlecht leiten, auch der Polarisationsstrom nur äusserst schwach sein kann. Ferner kann bei Nichtleitern, wenn ihren beiden Seiten entgegengesetzte Elektrizitätsmengen durch leitende Belegungen (wie in der Franklin'schen Tafel) zugeführt werden, nicht nur bei der ersten Verbindung der letzteren, sondern auch bei wiederholten Verbindungen mit einem Galvanometer ein Elektrizitätsstrom durch das letztere fliessen (s. das Capitel „Dielektrische Polarisation“ etc.). Das einzig sichere Kriterium ist demnach der Nachweis einer wirklich erfolgten polaren chemischen Zersetzung.

Die beiden Classen der Leiter unterscheiden sich auch dadurch, dass im Allgemeinen, jedoch nicht ausnahmslos, die Leitfähigkeit der metalli-

superoxyd, ebenso von Bleiglätte fand schon Pelletier mittelst Reibungselektricität (Gilb. Ann. 46, 200, 1814); dagegen leitet Mennige sehr schlecht. Anatas leitet nach Henrici und Hausmann gut (cf. 9. Versamml. des Göttinger bergm. Vereins s. Riess, Reibungselektr. 1, 33). S. an beiden Stellen auch eine Reihe von Bestimmungen für andere Mineralien. Dieselben sind indess wegen der hygroskopischen Eigenschaften nicht ganz sicher.

¹⁾ Connel, Phil. Mag. [3] 18, 356, 1840.

schen Leiter mit der Temperaturerhöhung abnimmt, die der Leiter zweiter Classe aber zunimmt.

- 516 Bei der Untersuchung der Leitfähigkeit der Körper ist ganz besonders darauf zu achten, dass sie continuirlich, ihre Theile nicht durch Zwischenräume von einander getrennt sind.

Die Leitfähigkeit lose auf einander geschichteter Leiter, z. B. von Metallen, richtet sich, abgesehen vom Stoff, ganz nach der Zahl und Grösse ihrer Berührungsflächen. Die genauere Untersuchung derselben hat bei der Veränderlichkeit und Unbestimmtheit der letzteren wissenschaftlich nur ein sehr secundäres, mehr praktisches Interesse, z. B. für das Studium des Mikrophons. Ziemlich selbstverständlich ist wegen der mehr oder weniger innigen Berührung und des variablen leitenden Querschnittes, dass Pulver desselben Metalles (z. B. niedergeschlagenes Silber) von durchschnittlich derselben Dichtigkeit um so besser leiten, je gleichförmiger und je feiner die einzelnen Pulverkörner sind. Dabei wächst der Leitungswiderstand innerhalb gewisser Grenzen in einer geometrischen Reihe, wenn die (auf das massive Metall bezogene) Verdünnung des Pulvers in arithmetischer Reihe wächst. Bei weiterer Verdünnung wächst der Widerstand stärker und nach einer stärker aufsteigenden Reihe. Presst man die Pulver stärker zusammen, so könnte hiernach, wenn man die Dichtigkeit des consistenten Metalles erreichte, der Widerstand kleiner sein, als der des gehämmerten, wobei aber die Molecüle selbst verändert werden¹⁾.

- 517 Derartige pulverförmige und sehr poröse Körper, welche den Strom metallisch leiten, zeigen zuweilen das anomale Verhalten, dass ihre Leitfähigkeit mit Erhöhung der Temperatur steigt; so einige Metalloxyde, auch Wasserkies nach Meidinger²⁾, Graphit, Holzkohle nach Matthiessen³⁾, offenbar weil die Theilchen bei der Erwärmung in Folge der Pressung durch ungleichförmige Ausdehnung einander mehr Berührungspunkte darbieten. Feilspäne von Messing und Eisen, Platinschwamm⁴⁾ verhalten sich wie die Kohlenpulver.

Sind die Feilspäne feucht und oxydirbar (z. B. von Messing), so kann sich beim Erwärmen in Folge der Oxydation und des Fortgangs der Feuchtigkeit ihre Leitfähigkeit erst vermindern, dann in Folge der Zusammenpressung durch stärkere Erwärmung wieder vermehren und bei dem Erkalten dauernd abnehmen⁵⁾.

¹⁾ Auerbach, Wied. Ann. 28, 604, 1886. — Weitere Versuche, u. A. von Reycke, wonach der Widerstand der Contactstelle zweier auf einander gepresster Kohlenstücke nahezu umgekehrt proportional dem drückenden Gewicht ist, s. Arch. Néerland. 14, 1, 1879; Beibl. 3, 716; Uppenborn, Ueber den Widerstand einer Messingkette, der bei Belastung erst schnell, dann langsam abnimmt. Ber. der elektrotechn. Versuchsstation München, Nr. 19, 1880; Beibl. 14, 814. — ²⁾ Meidinger, Dingl. Journ. 148, 364, 1858. — ³⁾ Matthiessen, Pogg. Ann. 103, 432, 1858. — ⁴⁾ Beetz, Pogg. Ann. 111, 619, 1860; vergl. auch Calzeschi-Onesti, N. Cimento [3] 20, 119, 1886. — ⁵⁾ Du Moncel, Compt. rend. 81, 766, 1875; 87, 131, 1878.

Ferner können durch die Erwärmung durch den hindurchgeleiteten Strom selbst die Körper ausgedehnt und ihre Contactstellen verändert werden. Es könnte hierbei wohl eintreten, dass das Pulver gelockert würde und schlechter leitete, in anderen Fällen aber Pressungen erlitte und dadurch besser leitete, wie z. B. häufig bei den Mikrophoncontacten.

Leitet man den Strom eines Inductoriums durch Feilspäne, die auf eine Glasplatte gestreut sind, so sieht man zwischen ihnen eine verzweigte Funkenbahn; bald aber verschmelzen die Enden der auf einander folgenden Späne mit einander, die Funken verschwinden und die Leitung wird besser¹⁾.

Treffen Tonschwingungen auf eine auf eine Metallplatte lose auf- 518 stehende Kohlenspitze, auf poröse Kohlen oder Kohlenpulver, oder lose zusammengehäufte Kohlenstücke, welche in einen Stromkreis eingefügt sind, so können sowohl durch die dadurch erfolgenden Bewegungen der einzelnen Stücke, als auch durch die Deformationen, welche sie beim Mitschwingen erleiden, ihre Contactstellen synchron mit den Schwingungen verändert werden. Die Intensität des Stromes wird dadurch entsprechend geändert, ein in den Kreis desselben eingefügtes Telephon giebt den Ton der die Kohlen erregenden Schallquelle wieder.

Hierauf beruht das Princip des Mikrophons, welches zuerst von Lüdte²⁾ construirt worden ist.

Auf dem Boden eines Schallbechers ist in einem Rahmen eine Holzmembran ausgespannt. Auf die Mitte derselben ist, dem Schallbecher abgewendet, eine viereckige Metallfassung aufgesetzt, durch welche von der Vorderseite hindurch eine Schraube geht, die eine vorn abgerundete Kohle trägt. Gegen die Fassung ist durch Kautschukstreifen eine gleiche, dicht darüber befindliche Fassung gepresst, die in der Mitte eine vorn flache Kohle trägt. Statt der Kohlen können auch Eisen- und Platincontacte genommen werden. Hinter der Membran ist der Apparat von einem cylindrischen, hinten geschlossenen Gehäuse umhüllt. Durch Klemmschrauben werden die beiden Fassungen mit dem die Säule und ein Bell'sches Empfangstelephon enthaltenden Kreise verbunden. Eine am Ende des Gehäuses liegende Drahtspirale dient dabei als Nebenleitung. Der Apparat ist an zwei an dem Rahmen mit der Membran befestigten horizontalen Zapfen aufgehängt. Eine geringe Drehung um

¹⁾ Eventuell können sich auch zwischen Kohlentheilchen kleine Funkenentladungen (Lichtbogen), namentlich bei starken Strömen, bilden, die bei Drucken und Erschütterungen u. s. f. verändert werden, wenigstens vermindern sich im Vacuum die Widerstände, vergl. Berliner, Zeitschr. f. Elektr. 3, 381, 1881. — ²⁾ Lüdte, Deutsches Patent vom 12. Januar 1878. — Das Instrument wurde als Universal-Telephon bezeichnet. Beschreibung Polyt. Notizbl. 34, 91, 1879 und a. a. O.; Beibl. 3, 659. Die Besprechung der mannigfach construirten Mikrophone liegt ausserhalb des Gebietes dieses Werkes. Wir führen nur des Principes wegen die allerersten, einfachen Constructionen von Lüdte und Hughes an.

dieselben genügt, die Stellung der Contacte gegen einander zu reguliren. Beim Auftreffen von Schallschwingungen geräth die Holzmembran in Schwingungen, die mit einer gewissen Dämpfung durch die Kautschukstreifen zur zweiten Fassung gelangen, wodurch die Contactstücke synchron mit den Schwingungen zu einander hin- und von einander fortgeführt werden, die Intensität in der Schliessung sich ändert und das Telephon die Schwingungen wiedergibt.

- 519 Erst kurz nach dieser Erfindung hat Hughes¹⁾ sein Mikrophon beschrieben, bei welchem er eine etwa 1 Zoll lange, $\frac{1}{2}$ Zoll breite und $\frac{1}{8}$ Zoll dicke Gaskohle, die durch ein Loch in einem anderen Stück Gaskohle lose hindurchgeht, mit ihrem unten zugespitzten Ende auf einer kleinen Platte von Gaskohle, welche eventuell auf einem Resonanzboden befestigt ist, lose ruhen lässt. Die Kohlen sind durch Ablöschen in Quecksilber mit letzterem imprägnirt. Beim Durchleiten des Stromes unter Einschaltung eines Telephons kann man in letzterem schon das Laufen einer nahe der Kohle sich bewegenden Fliege, das Ticken einer Uhr u. s. f. hören.

Fig. 196 giebt das Bild eines etwas abgeänderten Mikrophons, bei dem ein an beiden Enden zugespitzter Kohlenstab zwischen zwei ausgehöhlten Lagern von Kohle schwebt.

Fig. 196.



Die Excursionen der Contacte schwanken je nach der Construction der Mikrophone zwischen $25,4 \cdot 10^{-4}$ bis $2540 \cdot 10^{-4}$ cm²⁾.

Statt des beschriebenen Mikrophons kann man auch mehrere, durch gelinden Druck an einander gelegte Kohlenstäbe³⁾ oder Kohlenplatten verwenden. Auch kann man eine mit Coaksstücken gefüllte Holzschachtel oder einen Blumentopf benutzen, in welche an zwei gegenüber liegenden Stellen Blechstreifen als Elektroden gesenkt sind u. s. f.⁴⁾

¹⁾ Hughes, Chem. News 37, 197, Mai 17. 1878; Beibl. 2, 863. — ²⁾ Cross, Proc. Amer. Acad. 5, 69, 1890; Beibl. 15, 136. — ³⁾ Hughes, Phil. Mag. [5] 6, 44, 1878; Beibl. 2, 520. — ⁴⁾ Blyth, Nature 18, 172, 1878; Beibl. 2, 520.

Die Veränderung des Druckes, bez. des Widerstandes an den Contactstellen einer zwischen zwei Platinplatten liegenden Kohlenplatte, welche durch die Wärmeausdehnung eines gegen die eine Platinplatte drückenden Stabes hervorgerufen wird, kann nach Edison¹⁾ zur Messung der die Ausdehnung verursachenden Temperaturerhöhung dienen. Dieses Mikrotasimeter ist wohl sehr empfindlich, dürfte indess als Messinstrument kaum constante Resultate liefern.

Wir betrachten jetzt speciell die specifischen Leitfähigkeiten der einzelnen Körpergruppen. Den numerischen Angaben sind in den wichtigsten Fällen und wo eine derartige Umrechnung nach den vorhandenen Daten möglich war, unter der Bezeichnung ($Hg = 1$) die Zahlenwerthe beigelegt, für welche die Leitfähigkeit des Quecksilbers gleich Eins gesetzt ist. Eine Reduction der specifischen Leitfähigkeiten auf diese Einheit empfiehlt sich durch den Umstand, dass das Quecksilber von allen Metallen am reinsten dargestellt werden kann.

In einzelnen Fällen bestimmt man auch den absoluten Leitungswiderstand durch die Angabe der Zahl der Ohms, welche dem Leitungswiderstande eines Meters der betreffenden Substanz vom Querschnitt 1 qmm gleich sind. Auch wird wohl der Leitungswiderstand eines Würfels von 1 cm Kante beim Durchgang des Stromes in der Richtung einer Kante in Ohms als absoluter Widerstand angegeben.

Für die specifische Leitfähigkeit gelten die umgekehrten Werthe, wie für den Widerstand.

b) Metalle und Legirungen.

Die Legirungen reihen sich insofern den Metallen an, als auch sie entgegen früheren Angaben durch den Strom nicht zersetzt werden. Wurden zwei mit Quecksilber gefüllte Gläser durch ein mit Quecksilber gefülltes Ω -Rohr verbunden, in beide gleiche Quantitäten Natrium eingerührt und ein Strom von 6 Bunsen'schen Elementen mittelst Eisen-drähten hindurchgeleitet, während durch einen über die Oberflächen geleiteten Wasserstoffstrom die Oxydation verhindert wurde, so zeigte sich nach Obach²⁾ keine Aenderung der Zusammensetzung, auch nicht, als Natriumamalgam, eine Legirung von 4 Gewthln. Kalium und 2,5 Natrium, die Legirungen Sn Pb und Sn₃ Pb in W-förmigen Röhren während zweier Stunden dem Strome von 12 Bunsen'schen Elementen ausgesetzt wurden, welcher in derselben Zeit 29 g Kupfer aus Kupfervitriollösung ausschied.

Ähnliche Versuche sind mit gleich negativem Erfolge später mit den Legirungen Pb₂ Zn₃, Sb₂ Cu₃, Sb Ag₃, Sb₄ Sn₃, Bi₂ Pb₃ von Elsässer³⁾ wiederholt angestellt worden. Die Legirungen befanden sich zwischen

¹⁾ Edison, Dingl. Journ. 229, 226, 1878; Beibl. 2, 619. — ²⁾ Obach, Pogg. Ann. Ergbd. 7, 280, 1876. — ³⁾ Elsässer, Wied. Ann. 8, 455, 1879. Diese Beobachtung ist noch mehrfach wiederholt worden.

etwa 3 mm tief in dieselben eintauchenden Kohlenelektroden in verticalen, etwa 15 cm langen, 1 cm weiten Glasröhren, durch die der Strom so geleitet wurde, dass sich das schwerere Metall unten abschied¹⁾).

522 Eine Reihe älterer Versuche über die Leitfähigkeiten der Metalle und Legirungen gab nur annähernd richtige und brauchbare Resultate, da die verwendeten Methoden nicht immer genügend zuverlässig und die benutzten Stoffe nicht chemisch rein waren²⁾. Dasselbe gilt für ähnliche Versuche über die Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur³⁾. Wir führen deshalb in der Note nur die wesentlichsten dieser nur noch historisch bemerkenswerthen Arbeiten an.

523 Für chemisch reine Metalle sind die Untersuchungen in grosser Ausdehnung von Matthiessen⁴⁾ im Verein mit v. Bose und Anderen mittelst der Wheatstone-Kirchhoff'schen Drahtcombination vorgenommen worden, denen wir einige andere Bestimmungen beifügen. — Die Drähte wurden in einer der Länge nach zur Hälfte abgesprengten Glasröhre in einem Blechtrog mit doppelten Wänden voll Oel erhitzt. Von ihren Enden führten dicke Kupferdrähte nach aussen, welche durch Quecksilber mit den übrigen Theilen der Leitung in Verbindung standen.

Durch Versuche wurde nachgewiesen, dass eine Nebenleitung durch das sehr schlecht leitende Oel auch bei höheren Temperaturen nicht stattfand; ebensowenig war eine Firnissschicht (Schellack) von Einfluss, mit welcher die durch Oel angreifbaren Drähte überzogen werden mussten. Die zur Vergleichung benutzten Normaldrähte bestanden aus weichem Neusilber; auch sie waren an dicke Kupferdrähte gelöthet und lagen in Oel. Ihre Leitfähigkeit änderte sich bei der Temperaturerhöhung um $t^{\circ}\text{C.}$ nach der Formel

$$\lambda = 7,803 - 0,0034619t + 0,0000003951t^2.$$

So ergaben sich für die chemisch reinen Metalle die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate:

¹⁾ Die entgegenstehenden Resultate von Gérardin (Compt. rend. 53, 727, 1861) beruhen auf Irrthümern. — ²⁾ Davy, Phil. Transact. 1821, 2, 430; Gilb. Ann. 71, 253. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 32, 428, 1828. Pogg. Ann. 8, 358. Ohm, Schweigg. J. 46, 141, 1826. Christie, Phil. Transact. 1833, 1, 95. Lenz, Pogg. Ann. 34, 418, 1835; 45, 105, 1838. Pouillet, Traité 1, 74; Pogg. Ann. 15, 92, 1829; auch Ann. de Chim. et de Phys. [3] 17, 244, 1846. E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 17, 266, 1826. Buff, Ann. d. Chemie u. Pharm. 102, 283, 1857. Frick u. Müller, Fortschritte 8, 306, 1849. Lamy, Ann. de Chim. et de Phys. 51, 316, 1856. Arndtsen, Pogg. Ann. 104, 1 u. 105, 148, 1858. G. Wiedemann, Pogg. Ann. 108, 405, 1859. — ³⁾ Müller, Pogg. Ann. 73, 434, 1848. Die ferneren Arbeiten von E. Becquerel, Arndtsen, Matthiessen s. Citat 1. Die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperaturerhöhung fand schon Davy, Phil. Trans. 1821, l. c. — ⁴⁾ A. Matthiessen und A. v. Bose, Pogg. Ann. 115, 353, 1862.

Der Werth λ_{Hg} ist die Leitfähigkeit der Metalle bei 0° gegen die des Quecksilbers gleich 1, λ_{Ag} dieselbe gegen die des harten Silbers gleich 100; ρ_Ω der absolute Widerstand eines Würfels von 1 cm Kante in der Richtung seiner einen Kante in Ohms (vergl. §. 520). α und β sind die Coëfficienten der die relative Leitfähigkeit λ_t bei t° gegen die Leitfähigkeit bei 0° gleich Eins angehenden Formel $\lambda_t = 1 - \alpha t + \beta t^2$.

	λ_{Ag}	λ_{Hg}	$10^6 \rho_\Omega^1)$	$10^7 \alpha$	$10^9 \beta$
Silber { hart . . .	100	60,35	1,562	38 287	9 848
weich . . .	108,74	65,64	1,437		
Kupfer { hart . . .	99,95	60,36	1,563	36 701	9 009
weich . . .	102,21	61,70	1,529		
Gold { hart . . .	77,96	47,07	2,004	36 745	8 443
weich . . .	79,33	47,92	1,969		
Zink	29,02	17,52	5,411	37 047	8 274
Cadmium	23,72	14,32	6,604	36 871	7 575
Zinn	12,36	7,56	12,480	36 029	6 136
Blei	8,32	5,02	18,796	38 756	9 146
Arsen	4,76	2,87	32,870	38 996	8 879
Antimon	4,62	2,79	33,870	39 826	10 364
Wismuth	1,25	0,75	126,600	35 216	5 728
Thallium ²⁾ . . .	9,16	0,55	17,150	40 264	8 844
Natrium fest . .	40,52	24,45	3,858	36 007	387 450
Kalium fest . . .	22,62	13,66	6,910	40 670	1 116 300
Indium ³⁾	18,61	11,23	8,403	52 560	—

Der Widerstand von durch Pressung erhaltenen, harten oder auch angelassenen Stäben von chemisch reinem, auf elektrolytischem Wege erhaltenen Wismuth ist nach van Aubel⁴⁾ gleich $(107,99 - 108,69 \cdot 10^3)$. Auch die Temperaturcoëfficienten sind nahe die gleichen $(0,00429$ und $0,00422)^5)$ und bleiben bis 100° constant (abweichend vom unreinen Wismuth).

A. Emo⁶⁾ findet die Leitfähigkeit λ_{Ag} und den absoluten Wider- 524 stand ρ_Ω mittelst der Wheatstone'schen Methode beim Erhitzen des Drahtes im Oelbade bei 325° zunächst bei 0° wie folgt:

¹⁾ Zur Berechnung ist die Leitfähigkeit des Quecksilbers gegen Silber gleich 100 zu 1,656 genommen. — ²⁾ Lucien de la Rive findet den Leitungswiderstand des Thalliums nach der Wheatstone'schen Methode gegen Silber gleich 100, gleich $8,54 (1 + 0,0038 t)$. Archives N. S. 17, 67, 1863. — ³⁾ Erhard, Wied. Ann. 14, 504, 1881. Der Widerstand gegen Hg = 1 ist $r_t = 0,08903 (1 + 0,004744 t)$. — ⁴⁾ van Aubel, Arch. de Genève [3] 19, 108, 1888; Phil. Mag. [5] 28, 332, 1889; Beibl. 12, 390; 14, 136. — ⁵⁾ Auch Leduc fand den Coëfficienten 0,004. J. de Phys. [2] 3, 362, 1884; Beibl. 9, 129. — ⁶⁾ Emo, Atti del. R. Ist. Venet. [6] 2, 1884; Beibl. 9, 265. Die Widerstände bei der absoluten Temperatur T sind nach der weniger übersichtlichen Formel $x = a \sqrt{T} + \beta T + \gamma$ in der Art berechnet, dass für $T = 273^\circ$ (0°C.) $x = 1$ ist. Wir verweisen deshalb auf die citirten Abhandlungen.

	Silber	Kupfer	Gold	Magnesium	Aluminium
λ_{Ag}	100	92,462	71,940	50,346	35,429
$10^6 \rho_{\Omega}$	1,476	1,596	2,051	2,931	4,165
Zink	Messing	Platin	Eisen	Stahl	Nickel
26,991	25,624	14,429	14,040	13,510	12,952
5,478	5,759	10,228	10,511	10,924	11,934
Zinn	Zink-Eisen	Phosphor-bronze	Palladium	Blei	Argentan
12,217	12,207	14,431	10,983	7,570	6,438
12,080	12,090	12,910	13,437	19,495	22,922 ¹⁾

Für die festen Metalle ist nach Vicentini und Omodei²⁾ zwischen 0° und dem Schmelzpunkte in der Formel für den Widerstand $R = 1 + at + bt^2 + ct^3$:

	$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^9$	$c \cdot 10^{12}$	R_g/R_s
Sn	4951	8544	3500	2,21
Bi	1176	5532	12890	0,45
Tl	4108	3016	8183	2,00
Cd	4021	947,5	3650	1,96
Pb	4039	81,17	3214	2,95

R_g/R_s ist das Verhältniss der Widerstände des geschmolzenen und festen Metalles beim Schmelzpunkte (s. w. u.).

525 An diese Werthe schliessen wir noch einige andere an, die sich zum Theil wohl auf nicht ganz reine Metalle beziehen:

	λ_{Ag}	$\lambda_{(Hg)}$	
Silber	100	60,39	Matthiessen
Natrium	37,43	22,6	"
"	24 bis 25	14,5 bis 15,1	Lamy
Aluminium	33,76	20,4	Matthiessen
"	50,1	30,2	Buff (aus Kryolith, weich)
"	47,4	28,6	" (käufl. spröde)
"	56,39	34,0	Arndtsen
"	50,83	30,7	
Magnesium	25,47	15,3	Matthiessen
Calcium	22,14	13,4	"
Cadmium	22,10	13,3	"
"	24,58	14,8	E. Becquerel
Kalium	20,84	12,6	Matthiessen
"	18 bis 17	10,9 bis 10,3	Lamy
"	1,7	1,0	Becquerel
Lithium	19,00	11,5	Matthiessen
Nickel	14,47	8,7	Arndtsen
Strontium	6,71	2,6	Matthiessen ³⁾

¹⁾ Siehe Note 6 auf voriger Seite. — ²⁾ Vicentini und Omodei, Atti della R. Accad. di Torino, 1889, p. 25. Beibl. 14, 177. — ³⁾ Siehe Note 6 auf voriger Seite.

Sehr dünne Metallblättchen haben einen grösseren specifischen Widerstand als dickere¹⁾, jedenfalls wegen Mangel an Continuität.

Benoist²⁾ hat die Aenderungen der Leitfähigkeit für bedeutendere Erwärmungen mittelst des Differentialgalvanometers bestimmt. Die Drähte waren an beiden Enden an Kupferstäbe gelöthet, um einen Thoncylinder gewunden und in einer engen, tiefen, in einem schmiedeeisernen Topf befindlichen Muffel erhitzt, wohinein eine bei hoher Temperatur siedende Substanz gebracht war, z. B. Wasser (Siedepunkt 100°), Quecksilber (360°), Schwefel (440°), Cadmium (860°). In anderen Fällen wurden die Drähte in einem Quecksilberbade erwärmt.

Die Leitfähigkeit λ_{Ag} für Silber = 100 und der Widerstand r_{Hg} bei 0° für Quecksilber gleich 1 und r_t für t° ergab sich:

	λ_{Ag} (Ag = 100)	r_{Hg} (Hg = 1)	$r_t =$
Silber, rein	100	0,0161	$r_0 (1 + 0,003972t + 0,000000687t^2)$
Kupfer, weich	90	0,0179	$(1 + 0,003637t + 0,000000587t^2)$
Silber, $\frac{75}{100}$ weich	80	0,0201	$(1 + 0,003522t + 0,000000667t^2)$
Gold, rein, weich	71	0,0227	$(1 + 0,003678t + 0,000000426t^2)$
Aluminium, weich	49,7	0,0324	$(1 + 0,003876t + 0,000001320t^2)$
Magnesium, kalt gehäm- mert	36,4	0,0443	$(1 + 0,003870t + 0,000000863t^2)$
Zink, rein, weich bei 350°	27,5	0,0591	$(1 + 0,004192t + 0,000001481t^2)$
Zink, rein, kalt gehämmert	25,9	0,0621	—
Cadmium, rein, gehämmert	22,5	0,0716	$(1 + 0,004264t + 0,000001765t^2)$
Messing, weich	22,3	0,0723	$(1 + 0,001599t)$
Stahl, angelassen	14,0	0,1149	$(1 + 0,004978t + 0,0000007351t^2)$
Zinn, rein	13,3	0,1214	$(1 + 0,004028t + 0,0000005826t^2)$
Aluminiumbronze	13,0	0,1243	$(1 + 0,001020t)$
Eisen, angelassen	12,7	0,1272	$(1 + 0,004516t + 0,0000005828t^2)$
Palladium, angelassen . . .	11,1	0,1447	$(1 + 0,002787t + 0,000000611t^2)$
Platin, angelassen	9,77	0,1647	$(1 + 0,002454t + 0,000000594t^2)$
Thallium	8,41	0,1914	$(1 + 0,004125t + 0,0000003488t^2)$
Blei, rein	7,76	0,2075	$(1 + 0,003954t + 0,000001430t^2)$
Neusilber	5,80	0,2755	$(1 + 0,0003566t)$
Quecksilber	1,61	1,0000	$(1 + 0,000882t + 0,000001140t^2)$

Mit Ausnahme des Eisens und Stahls nimmt also im Allgemeinen der Widerstand um so schneller zu, je niedriger der Schmelzpunkt liegt.

Versuche von Oberbeck und Bergmann³⁾ mittelst der Inductions- wage ergaben in absolutem Maasse die Leitfähigkeiten k gegen die des Quecksilbers gleich Eins:

¹⁾ Vergl. R. Krüger, Wied. Ann. 32, 572, 1887. — ²⁾ Benoist, Compt. rend. 76, 342, 1873; Carl's Rep. 9, 55, 1873. — ³⁾ A. Oberbeck und J. Bergmann, Wied. Ann. 31, 792, 1887, s. auch J. Bergmann, Untersuchungen über die Hughes'sche Inductionswage. Dissertation. Halle a. S. 1885. Wied. Ann. 36, 783, 1889.

Cu	Al	Mg	In	Cd	Zn	Pb	Sb	Bi
$k = 54,87$	30,17	18,94	15,93	13,77	9,045	4,688	2,459	0,8205,

welche Zahlen mit den von Benoist gefundenen gut übereinstimmen. Ferner ergab sich für Bleche von Zink 13,2, Neusilber 6,95, Messing 13,9, Wood'sches Metall 2,23 bis 2,25, etwa bei 16 bis 17°.

Für Eisenplatten eignet sich selbstverständlich die Methode nicht.

- 528 Diesen Werthen fügen wir noch die von P. Riess¹⁾ gemessenen Leitfähigkeiten käuflicher Metalle für Reibungselektricität bei:

Silber	Kupfer	Gold	Zinn	Eisen	Platin	Blei
100	66,7	59,0	10,0	12,0	10,4	7,0

- 529 Für niedere, durch ein Bad von verdunstendem Methylchlorür oder Aethylen erzeugte Temperaturen ϑ finden Cailletet und Bouty²⁾ mittelst der Wheatstone'schen Methode meist etwas grössere Temperaturcoefficienten α des Widerstandes in der Formel $r_t = r_0 (1 + \alpha t)$, als für mittlere Temperaturen, nämlich bei

	Silber	Aluminium	Magnesium	Zinn
$10^6 \alpha$	3850	3880	3900	4240
ϑ	+ 29,97 bis — 101,75°	+ 27,7 bis — 90,57°	0 bis — 88,31°	0 bis — 85,08°
	Eisen	Kupfer		
$10^6 \alpha$	4900	4080	4280	4240
ϑ	0 bis — 92°	0 bis — 58,22°	— 63,05 bis — 101,30°	— 113,08 bis — 122,82°

Für Platin gilt die Formel $r_t = r_0 (1 + \alpha t)$ nicht mehr. Bei 0° ist in derselben $\alpha = 0,0030$, und steigt bei der Abkühlung bis auf 0,00342 bei — 94,57°. Das Platin nähert sich also den anderen Metallen bei sinkender Temperatur.

- 530 Bei noch weiteren Temperaturerniedrigungen steigt der Temperaturcoefficient α noch weiter. So ist er nach Wroblewski³⁾ für Kupferdrähte bei 0°, bei der Siedetemperatur des Aethylens bei Atmosphärendruck (— 103°), der kritischen Temperatur des Stickstoffes (etwa — 146°), der Siedetemperatur desselben (— 193°) und einer dem Erstarrungspunkte des Stickstoffes nahe liegenden Temperatur:

Temp.	0	— 103	— 146	— 193	— 201
$10^6 \alpha$	4056	4286	4030	4847	7855

Der Widerstand sinkt also schneller als die Temperatur und nähert sich der Null. Ob danach bei sehr starker Abkühlung, etwa auf den absoluten Nullpunkt, ein Leiter von unendlich kleinem Widerstande hergestellt werden kann, mag dahingestellt bleiben.

¹⁾ Riess, Reibungselektricität 1, 134. — ²⁾ Cailletet u. Bouty, Compt. rend. 100, 1188, 1885; Beibl. 9, 673. — ³⁾ Wroblewski, Wied. Ann. 26, 27, 1885.

Bei allen diesen Bestimmungen wird vorausgesetzt, dass sich durch 531 die Temperaturänderungen die Structur der Metalle nicht dauernd ändert, sondern dieselben bei jeder Temperatur stets wieder das gleiche Leitungsvermögen besitzen. Dies ist nicht richtig; vielmehr treten solche Aenderungen ein. Die Versuche wären also erst nach vielfachem Erwärmen und Abkühlen innerhalb der vorgesehenen Temperaturgrenzen anzustellen und auch dann noch wäre darauf zu achten, ob bei auf- und absteigender Temperatur die gleichen Resultate erzielt werden. Diese Verhältnisse sind früher kaum beachtet worden.

Bei sehr hohen Temperaturen treten diese Structuränderungen, sowohl dauernde wie auch vorübergehende, sehr stark hervor, so dass dem entsprechend allgemeine Resultate bisher kaum erhalten worden sind. Wir besprechen diese Erscheinungen bei dem Einfluss der Structur auf die Leitfähigkeit.

In dem periodischen System der Elemente finden sich die bestleitenden Elemente überwiegend in den ersten Reihen und die Nichtleiter in den Reihen 6 und 7. In den Curven von Lothar Meyer für die Molecularvolumina als Ordinaten, bezogen auf die Atomgewichte als Abscissen, entsprechen den bestleitenden Elementen im Allgemeinen niedere Ordinaten, also kleinere Molecularvolumina. Indess lässt sich eine strengere Beziehung bisher nicht auffinden¹⁾.

Aus den bisher mitgetheilten Zahlenwerthen folgt:

532

1) Die von Riess beobachtete Leitfähigkeit der Metalle und einzelner Legirungen für Reibungselektricität ist dieselbe, wie für den galvanischen Strom, mag er nun durch gewöhnliche Elemente mit Flüssigkeiten, durch Thermoelemente oder durch Magnetoinduction erzeugt worden sein.

2) Weiche Drähte leiten besser als harte.

3) Die Leitfähigkeit der reinen, festen Metalle (mit Ausnahme des Eisens) nimmt mit der Temperaturerhöhung fast genau nach demselben Verhältniss ab. Indess ist diese Abnahme nicht proportional der Temperaturzunahme, sondern bei allen Metallen ist den Formeln noch ein Glied beizufügen, welches t^2 enthält.

Ob die Widerstände von Metallen (und Legirungen), welche keine molecularen Aenderungen vor dem Schmelzen erleiden, durch die lineare Function $\alpha + \beta t$ dargestellt werden können²⁾, mag dahin gestellt bleiben.

4) Nach Arndtsen schwankt die Zunahme des Widerstandes innerhalb nicht zu hoher Temperaturgrenzen (mit Ausnahme des Eisens) für 100° zwischen 34 und 39,4 Proc.; nach Matthiessen nimmt die Leitfähigkeit unter Berücksichtigung des quadratischen Gliedes im Mittel um 29,307 Proc. (mit Ausnahme des Eisens) zu, was einer Zunahme

¹⁾ S. Ostwald, Allgemeine Chemie, 2. Aufl, I, 1117. — ²⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 111, p. 454, 1890. Beibl. 14, 1123.

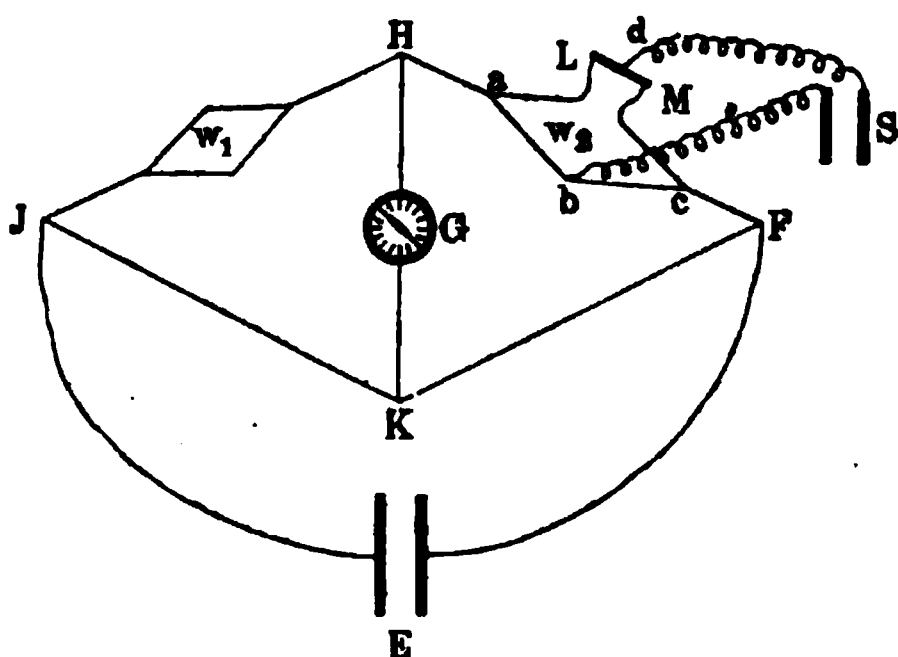
des Widerstandes um 41,5 Proc. entspricht. Bemerkenswerth ist, dass diese Werthe von dem Ausdehnungscoefficienten der permanenten Gase innerhalb derselben Temperaturdifferenz (0,3665) nicht sehr verschieden sind. Würde letzterer Werth dem wirklichen Coefficienten der Aenderung des Leitungswiderstandes für alle Metalle nach Abzug der secundären störenden Einflüsse entsprechen, so wäre der Leitungswiderstand der Metalle proportional der absoluten Temperatur¹⁾.

Hierbei ist freilich der Einfluss der Structuränderungen zu beachten, so z. B. beim Wismuth, wodurch der hohe Temperaturcoefficient desselben erklärt werden könnte²⁾.

Das abweichende Verhalten des Eisens kann in seiner Magnetisirbarkeit begründet sein. Wir werden dies erst später im Capitel Magnetismus behandeln.

533 Die Widerstandsänderungen, welche dünne Drähte durch Erwärmung erfahren, und z. B. durch die Wheatstone'sche Drahtcombination

Fig. 197.



gemessen werden können, können dazu dienen, Temperaturmessungen mittelst derselben, z. B. in verschiedenen Theilen des Spectrums vorzunehmen. Hierauf beruht das Bolometer. Umgekehrt kann man Stromstärken, z. B. Intensitäten von Wechselströmen, mittelst des Bolometers bestimmen. Die hierzu verwendete Construction von Wheat-

stone, Paalzow und Rubens³⁾ beruht darauf, dass, wenn eine Wheatstone'sche Brücke $a \begin{Bmatrix} b \\ d \end{Bmatrix} c$, aus vier gleichen Parallelzweigen besteht, ein durch a und c eingeführter Strom weder in bd , noch ein durch b und d eingeführter Strom in ac einen Strom erzeugt. Man kann diese Widerstandsänderungen in verschiedener Weise bestimmen; besonders gut eignet sich die folgende. Ein 0,06 mm dicker Platindraht, der Bolometerdraht, wurde frei zwischen Messingstiften in einem Viereck $a \begin{Bmatrix} b \\ d \end{Bmatrix} c$ ausgespannt. Bei l war ein dickerer Draht LM eingefügt, auf dem sich ein Schieber d befand. Die Theile des Drahtes wurden so abgeglichen, dass bei Verbindung von b und d mit einer Elektrizitätsquelle

¹⁾ Clausius, Pogg. Ann. 104, 650, 1858. Diese Beziehung hat F. Auerbach (Wied. Ann. 8, 479, 1879) auch mittelst einer Anzahl von Hypothesen, wegen deren wir auf das Original verweisen, zu erklären versucht. — ²⁾ Vergl. Leduc, l. c. p. — ³⁾ Paalzow und Rubens, Wied. Ann. 37, 529, 1889.

Sein mit a und c verbundenes Galvanometer keinen Ausschlag gab. Dieser Apparat wurde mit den Enden a und c in den einen Parallelzweig HF einer grösseren Brückeneombination $J \left\{ \frac{H}{K} \right\} FE$ mit der Säule E und dem Galvanometer G eingefügt und ein gleicher, indess ohne LM , in sich geschlossener Bolometerwiderstand in den Zweig JH . Die Widerstände JK und KF waren aus möglichst abgeglichenen bifilar gewickelten Neusilberdrähten gebildet. Wurden Ströme, z. B. die eines Telephons oder einer Daniell'schen Kette unter Einschaltung grosser Widerstände durch den Bolometerwiderstand $abcd$ vermittelt b und d geleitet, so hatten dieselben nach obigem direct auf die Einstellung des Galvanometers G keinen Einfluss, wohl aber durch die Aenderung des Widerstandes in Folge der Erwärmung. Versuche zeigen, dass diese Ausschläge dem Quadrat der Stromstärke, für Stromstärken grösser als 0,002 Amp., proportional sind.

Die Beschreibung der weiteren Constructionen und Anwendungen des Bolometers liegt ausserhalb des Gebietes dieses Werkes.

Für die Leitfähigkeit einer Reihe von Legierungen finden nach 534 Matthiessen¹⁾, Holzmann und Vogt folgende Beziehungen statt:

Fig. 198.

¹⁾ Matthiessen und Holzmann, Pogg. Ann. 110, 190, 1860.

1) Die Legierungen einer Reihe *A* von Metallen, Blei, Zinn, Cadmium, Zink, unter einander haben das mittlere Leistungsvermögen der in ihnen gemischten Volumina der einzelnen Metalle.

2) Die Legierungen anderer Metalle *B*, Wismuth, Quecksilber, Antimon, Platin, Palladium, Eisen, Aluminium, Natrium, Gold, Kupfer, Silber, auch Thallium, mit den Metallen *A* zeigen schon bei einem sehr geringen Gehalt an Metall *A* eine bedeutend kleinere Leitfähigkeit, als aus der Zusammensetzung berechnet werden kann. Dagegen ändert sich die Leitfähigkeit von *A* selbst durch einen grösseren Zusatz von *B* nur wenig. Die Curven, Fig. 198 (s. v. S.) und 199 zeigen dieses Verhalten.

Fig. 199.

Die Abscissen bezeichnen den Gehalt der Legierungen an dem den Curven zuerst beigeschriebenen Metall, die Ordinaten die Leitfähigkeiten gegen die des Silbers gleich 100.

3) Die Leitfähigkeiten der Legierungen der Metalle *B* unter einander sind durch die Curven, Fig. 200 angegeben. Dieselben sind oft kleiner, als diejenigen der einzelnen in ihnen legirten Metalle.

Ob ein Metall der einen oder anderen Gruppe angehört, lässt sich bestimmen, indem man es mit Spuren von Blei, Zinn u. s. f. legirt.

Matthiessen und Vogt, *ibid.* 118, 431, 1863. Die Versuche wurden nach den früheren Methoden bei Temperaturen zwischen etwa 8° und 30° angestellt.

Ist die Leitfähigkeit das Mittel der Leitfähigkeiten der Gemengtheile, so gehört es zur Classe A; ist die Leitfähigkeit kleiner, so gehört es zur Classe B¹⁾).

Fig. 200.

Mittelst der §. 471 erwähnten Methode findet Lodge²⁾ die Leitfähigkeit λ von verschiedenen Kupfer-Zinnlegirungen bei 1 qcm Querschnitt und 1 cm Länge in elektromagnetischen B.A.-Einheiten, während sich aus den Beobachtungen von Matthiessen die Werthe λ_m berechnen lassen:

Kupfer	19,2	61,8	68,3	0	87,4	94,3	100 Proc.
$10^{-2} \lambda$	771	912	210	845	585	655	—
$10^{-2} \lambda_m$	764	—	—	751	535	751	6100

Die Leitfähigkeit einiger anderen Legirungen von nicht immer chemisch reinen Metallen ist die folgende:

¹⁾ Die von Hughes und Austen (Chandler Roberts) (Phil. Mag. [5] 8, 50, 57, 1879) gefundenen Werthe für die einfachen Metalle und Zinn-Blei-, Silber-Gold-, Zinn-Kupferlegirungen stehen nicht in ganz einfachem Verhältnisse zu den Leitfähigkeiten. — ²⁾ Lodge, Phil. Mag. [5] 8, 554, 1879; Beibl. 4, 138.

Silber	100	G. Wiedemann
8 Kupfer 1 Zink	25,5	"
6,5 " 1 "	30,9	"
4,7 " 1 "	29,2	"
2,1 " 1 "	25,4	"
Messing	21,5	Lenz
"	25,4	Arndtsen
"	25	Frick u. Müller
"	18,4	Riess
3 Zinn 1 Wismuth	9,0	G. Wiedemann
1 " 1 "	4,4	"
1 " 3 "	2,0	"
Rose'sches Metall	3,2	"
Neusilber	7,52	Frick u. Müller
"	7,67	Matthiessen
"	8,02 bis 8,31	Buff
(61,65 Kupfer, 15,75 Nickel, 22,60 Zink) .	18,72	Arndtsen
Neusilber	5,9	Riess
"	—	G. Wiedemann
Zinn-Blei Sn Pb	9,20 (9,09 berechnet)	Matthiessen
" Sn ₄ Pb	10,55 (10,31 ")	"
" Sn Pb ₄	8,26 (8,22 ")	"
Zinn-Zinn Zn Sn	17,43 (17,13 ")	"
Zinn-Cadmium Zn Cd	23,78 (24,04 ")	"
32 Wismuth 1 Antimon	0,884	—	"
12 " 1 "	0,519	—	"
1 Zinn 2 Antimon	0,413	—	"

Silber (Feingehalt)	0,963	51,52 (Quecksilber = 1)	Pouillet
" "	0,900	47,53	"
" "	0,857	42,21	"
" "	0,747	38,82	"
Gold (Feingehalt)	1,000	39,75	"
" "	0,951	13,38	"
" "	0,751	7,14	" ¹⁾

Nach Weiler²⁾ sind die relativen Leitfähigkeiten von Silber 100, Kupfer 100, Aluminium 54,2, Siliciumbronze von verschiedenem, nicht angegebenem Gehalt 98 bzw. 35, Phosphorbronze 29, Aluminiumbronze 12,6.

536 Wir können aus diesen Angaben schliessen, dass die Legirungen der Metalle A als einfache Mischungen derselben anzusehen sind, oder, wenn sich chemische Verbindungen zwischen ihnen bilden, wie durch die Schmelzpunkte z. B. der Zinn-Bleilegirungen nachgewiesen ist, dass diese sich mit dem Ueberschusse des einen oder anderen Metalles mischen,

¹⁾ Citate s. §. 522 Anm. — ²⁾ Lazare Weiler, Centralbl. f. Opt. u. Mech. 6, 28, 1885; Beibl. 9, 525.

wobei die Leitfähigkeit der Verbindung nicht wesentlich von dem Mittel derer ihrer Bestandtheile abweicht. — Bei den Legirungen der Metalle *A* und *B* oder *B* unter einander weisen die wesentlich vom Mittel abweichenden Leitfähigkeiten auf Bildung ganz anders leitender Verbindungen hin, wobei auch die Aenderung der Structur des ganzen Metallgemisches durch dieselbe von grossem Einflusse sein kann.

Manchmal kann man an den Leitfähigkeiten die Bildung besonderer Verbindungen direct erkennen.

So nimmt bei den Zinn-Goldlegirungen mit wachsendem Goldgehalte die Leitfähigkeit ab bis zur Legirung Sn_5Au , steigt dann bis Sn_2Au , fällt wieder bis SnAu_2 und steigt dann erst an bis zu Au . Hiernach scheinen Sn_5Au , Sn_2Au , SnAu_2 wohl definirte Verbindungen zu sein. Dabei sind SnAu_2 und Sn_2Au glasig und unkrystallinisch, Sn_5Au ist sehr krystallinisch. Sn_5Au besitzt das aus der Zusammensetzung berechnete specifische Gewicht, bei Sn_2Au bleibt dasselbe unter allen AuSn -Legirungen am meisten unter, bei SnAu_2 am meisten über der Berechnung ¹⁾.

Die mittelst der Inductionswage gemessene Leitfähigkeit der Antimonkupferlegirungen nimmt mit wachsendem Gehalte an Antimon schnell bis zu der der Legirung Cu_4Sb ab, steigt dann bis zu der von Cu_2Sb und nimmt wieder bis zu der des Antimons ab. — Unter den Zinn-Kupferlegirungen hat ganz analog Cu_4Sn die geringste, Cu_3Sn die höchste Leitfähigkeit ²⁾.

Setzt man der Legirung Cu_2Sb Blei zu, so nimmt die Leitfähigkeit fast regelmässig mit wachsendem Bleigehalte ab. Bei Legirungen von constanten gleichen Mengen von Sb und Pb mit Kupfer ist das Verhalten nahe das gleiche, wie ohne Blei ³⁾.

Vermittelst der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke haben 537 ferner Matthiessen und C. Vogt ⁴⁾ die Leitfähigkeit der Legirungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten, für welche die Leitfähigkeit des hartgezogenen Silbers gleich 100 gesetzt ist. Der Gehalt der Legirungen ist in Volumprocenten des einen Metalles angegeben. Die mit *P* überschriebene Columnne bezeichnet die Abnahme der Leitfähigkeit von 0 bis 100° in Procenten der Leitfähigkeit bei 0°. Der Buchstabe *h* bezeichnet die hartgezogenen, *w* die weichen Legirungen. Zur Berechnung der Volumverhältnisse der Legirungen sind folgende specifische Gewichte benutzt: Silber 10,468, Kupfer (*h*) 8,950, Gold (*h*) 19,265, Zink 7,148, Cadmium 7,655, Palladium (*h*) 11,500, Platin (*h*) 21,400, Eisen 7,790, Nickel 8,500, Zinn 7,294, Thallium 11,900, Blei 11,376, Wismuth 9,822.

¹⁾ Matthiessen, l. c. — ²⁾ Kaminsky, Proc. Physical Soc. London 6, 53. Chemical News 47, 304; Beibl. 8, 393. — ³⁾ Ball, J. Chem. Soc. 303, 167, 1888; Beibl. 12, 586. — ⁴⁾ Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. 122, 19, 1864.

		Volum- procente	Leitfähigkeit	P (beob.)	P (ber.)
I. Sn_6Pb		83,96 Sn	$12,002 - 0,046645 t + 0,0001040 t^2$	30,18	29,67
Sn_4Cd		83,10 "	$14,558 - 0,059337 t + 0,0001728 t^2$	28,89	30,03
Sn_2Zn		77,71 "	$16,747 - 0,065044 t + 0,0001460 t^2$	30,12	30,16
PbSn		53,41 Pb	$10,139 - 0,038358 t + 0,00008536 t^2$	29,41	29,10
ZnCd_2		26,06 Zn	$25,619 - 0,096978 t + 0,0002049 t^2$	29,86	29,67
SnCd_4		23,50 Sn	$21,658 - 0,083368 t + 0,0002038 t^2$	29,08	30,25
CdPb_6		10,57 Cd	$9,155 - 0,032041 t + 0,00006647 t^2$	27,74	27,74
II. Blei-Silber		94,64 Pb	$8,880 - 0,032149 t + 0,00007070 t^2$	28,24	19,96
"		46,90 "	$12,731 - 0,024986 t + 0,00003947 t^2$	16,53	7,73
"		30,64 "	$12,874 - 0,043652 t + 0,00005687 t^2$	17,36	10,42
Zinn-Gold		90,32 Sn	$8,242 - 0,025418 t + 0,00005472 t^2$	24,20	14,83
"		79,54 "	$4,796 - 0,014006 t + 0,00003020 t^2$	22,90	5,95
Zinn-Kupfer		93,57 "	$12,034 - 0,044328 t + 0,00009781 t^2$	28,71	19,76
"		83,60 "	$12,764 - 0,042457 t + 0,00008734 t^2$	26,24	14,57
"	h	14,91 "	$8,8223 - 0,0048266 t + 0,000002593 t^2$	5,18	3,99
"	h	12,35 "	$10,154 - 0,0067656 t + 0,00001203 t^2$	5,48	4,46
"	h	11,61 "	$12,102 - 0,0083587 t + 0,000003674 t^2$	6,60	5,22
"	h	6,02 "	$19,716 - 0,019626 t + 0,00001890 t^2$	9,25	7,83
"	h	1,41 "	$62,463 - 0,16713 t + 0,0003163 t^2$	21,74	20,53
Zinn-Silber		96,52 "	$12,384 - 0,047293 t + 0,0001014 t^2$	30,00	23,31
"		75,51 "	$13,706 - 0,051720 t + 0,0001172 t^2$	29,18	11,89
Zinn-Kupfer	h	42,06 Zn	$21,793 - 0,029939 t + 0,00002916 t^2$	12,40	11,29
"	h	29,45 "	$21,708 - 0,027632 t + 0,00002698 t^2$	11,49	10,08
"	h	23,61 "	$21,298 - 0,040029 t + 0,00003832 t^2$	12,80	12,30
"	h	10,88 "	$46,934 - 0,095947 t + 0,0001423 t^2$	17,41	17,42
"	h	5,03 "	$60,376 - 0,14916 t + 0,0002473 t^2$	20,61	20,62
III. Gold-Kupfer	h	98,36 Au	$56,122 - 0,14887 t + 0,0002611 t^2$	21,87	23,22
"	h	81,66 "	$16,083 - 0,01204 t + 0,000001296 t^2$	7,41	7,53
Gold-Silber	h	79,86 "	$21,335 - 0,02321 t + 0,00001694 t^2$	10,09	9,65
"	w	79,86 "	$21,584 - 0,02454 t + 0,00002506 t^2$	10,21	9,59
"	h	52,08 "	$15,080 - 0,01012 t + 0,000003697 t^2$	6,49	6,58
"	w	52,08 "	$15,080 - 0,01086 t + 0,000007457 t^2$	6,71	6,42
"	h	19,86 "	$21,684 - 0,01919 t + 0,00001152 t^2$	8,23	8,62
"	w	19,86 "	$21,746 - 0,01975 t + 0,00001395 t^2$	8,44	8,31
Gold-Kupfer	h	19,17 "	$20,514 - 0,01772 t + 0,00001170 t^2$	8,07	8,18
"	h	0,71 "	$84,008 - 0,27895 t + 0,0006139 t^2$	25,90	25,86
Platin-Silber	h	19,65 Pt	$6,696 - 0,00221 t + 0,000001393 t^2$	3,10	3,21
"	h	5,05 "	$18,031 - 0,01395 t + 0,00001182 t^2$	7,08	7,25
"	h	2,51 "	$31,640 - 0,03936 t + 0,00003642 t^2$	11,29	11,88
Pallad.-Silber	h	23,28 Pd	$8,521 - 0,00276 t + 0,000001314 t^2$	3,40	4,21
Kupfer-Silber	h	98,35 Cu	$89,544 - 0,30886 t + 0,0007155 t^2$	26,50	27,30
"	h	95,17 "	$82,300 - 0,26758 t + 0,0005717 t^2$	25,57	25,41
"	h	77,64 "	$69,811 - 0,21194 t + 0,0004240 t^2$	24,29	21,92

		Volum- procente	Leitfähigkeit		\bar{P} (beob.)	P (ber.)
Kupfer-Silber	<i>h</i>	46,67 Cu	74,940—0,21011 <i>t</i>	+ 0,0003961 <i>t</i> ²	22,75	24,00
"	<i>h</i>	8,25 "	80,284—0,22101 <i>t</i>	+ 0,0003503 <i>t</i> ²	23,17	25,57
"	<i>h</i>	1,53 "	79,708—0,32868 <i>t</i>	+ 0,0006965 <i>t</i> ²	26,51	29,77
Eisen-Gold	<i>h</i>	27,93 Fe	2,735—0,00955 <i>t</i>	+ 0,00001919 <i>t</i> ²	27,92	1,47
"	<i>h</i>	21,18 "	1,990—0,00592 <i>t</i>	+ 0,00002426 <i>t</i> ²	17,55	1,12
"	<i>h</i>	10,96 "	2,310—0,001126 <i>t</i>	+ 0,000000239 <i>t</i> ²	3,84	1,34
Eisen-Kupfer	<i>h</i>	0,46 "	38,852—0,06034 <i>t</i>	+ 0,00008128 <i>t</i> ²	13,44	14,03
Gew.-Proc.						
Phosph.-Kupfer	<i>h</i>	2,5 P	7,322—0,003487 <i>t</i>	+ 0,000001062 <i>t</i> ²	—	—
"	<i>h</i>	0,95 "	23,644—0,031238 <i>t</i>	+ 0,00003882 <i>t</i> ²	—	—
Arsen-Kupfer	<i>h</i>	5,4 As	6,296—0,0032498 <i>t</i>	+ 0,0000623 <i>t</i> ²	—	—
"	<i>h</i>	2,8 "	12,867—0,0094757 <i>t</i>	+ 0,000005743 <i>t</i> ²	—	—
"	<i>h</i>	Spur As	61,055—0,16134 <i>t</i>	+ 0,0002948 <i>t</i> ²	—	—

Für die Legirung von $\frac{2}{3}$ Gewichtsthln. Platin und $\frac{1}{3}$ Iridium ist $\lambda = 4,541 - 0,0029307 + 0,000062724 t^2$ und P (beob.) = 5,9 ¹⁾.

Für die folgenden Legirungen aus drei Metallen ergibt sich:

Vol.	Vol.	Vol.	λ	$P_{\text{beob.}}$	$P_{\text{ber.}}$
1) 50 Au,	25 Cu,	25 Ag	1) 10,622—0,0056248 <i>t</i> + 0,0000009863 <i>t</i> ²	5,20	4,72
2) 40,67 Au,	39,81 Cu,	19,52 Ag	2) 12,017—0,0069033 <i>t</i> + 0,00001111 <i>t</i> ²	4,82	5,25
3) 3,67 Au,	83,32 Cu,	13,01 Ag	3) 44,472—0,081525 <i>t</i> + 0,0001240 <i>t</i> ²	15,54	15,68
4) 12,84 Ni,	30,593 Cu,	6,57 Zn	7,803—0,0034619 <i>t</i> + 0,0000003951 <i>t</i> ²	4,39	4,93

Legirung 1) enthält 58,3 Gewichtstheile Gold, 15,2 Silber, 26,5 Kupfer; 2) 66,5 Gold, 18,1 Silber, 15,4 Kupfer; 3) 7,4 Gold, 14,3 Silber, 78,7 Kupfer ²⁾.

Nach diesen Resultaten, speciell denen von Matthiessen, ist die Aenderung der Leitfähigkeit der Legirungen mit der Temperaturerhöhung verschieden, je nachdem sie der einen oder anderen Gruppe angehören.

1) Bei den Legirungen (I) der Metalle *A*, deren Leitfähigkeit das Mittel derer ihrer Bestandtheile ist, ist die procentische Abnahme der Leitfähigkeit im Mittel nahezu dieselbe, wie für die reinen Metalle (29,307 Proc.).

2) Für die Legirungen (II) der Metalle *B*, deren Leitfähigkeit niedriger ist, als das berechnete Mittel der Leitfähigkeiten ihrer Bestandtheile, ist sie kleiner als jener Werth.

3) Die Abnahme erfolgt mit steigender Temperatur allmählich etwas langsamer.

¹⁾ Vgl. Matthiessen, Rep. of the Brit. Association 1862, p. 137; 1863, p. 127. — ²⁾ Matthiessen, Rep. Brit. Assoc. 1862, p. 137.

berechnen. In der That stimmen nach den Versuchen von Matthiessen und Vogt die Werthe für die Leitfähigkeit der reinen Metalle, welche aus der Leitfähigkeit der mit Wismuth, Kupfer, Silber, Zinn, Zink, Gold, Nickel, Kupferoxydul verunreinigten Metalle berechnet sind, gut mit den direct beobachteten Werthen, obgleich die Leitfähigkeit der Legirungen oft um 20 Proc. kleiner ist, als die der reinen Metalle.

So ergibt sich im Mittel für die weichen Metalle:

	λ beob.	λ ber.		λ beob.	λ ber.
Blei . . .	8,32	8,53	Kupfer . .	102,21	100,08
Zinn . . .	12,39	12,19	Silber . .	108,57	112,06
Gold . . .	79,33	83,17			

Aehnlich ergibt sich für die übrigen Metalle nach der Berechnung:

Aluminium . . .	56,06	Kobalt . . .	17,22
Magnesium . . .	41,17	Eisen . . .	16,81
Palladium . . .	18,44	Nickel . . .	13,11
Platin . . .	18,03		

Nach Auerbach¹⁾ würde in der die Leitfähigkeit der Metalle und Legirungen darstellenden Formel

$$\lambda = \lambda_0 (1 - at - bt^2),$$

wo λ_0 die Leitfähigkeit bei 0° ist, für die einfachen Metalle b^2/a , statt constant zu sein, zwischen 0,46 und 0,67, für 40 Legirungen von 0,51 bis 0,79, für 10 andere von 0,87 bis 2,67 schwanken.

Setzt man $b^2/a = 0,60$, so stimmt sehr gut bis zur Weissgluth die Formel:

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{1 - (1 - 2at)}{2at} \right).$$

Den obigen Bestimmungen fügen wir noch einige andere bei, für welche dieselben Bemerkungen gelten.

Nach Mac Gregor und Knott²⁾ sind in der die Aenderung der Leitfähigkeit einiger Legirungen mit der Temperatur t darstellenden Formel $\lambda = 1 - at + ct^2$ die Constanten α und β :

¹⁾ Auerbach, Gef. Originalmittheilung. — ²⁾ Mac Gregor und Knott, Trans. Roy. Soc. Edinb. 28, 321, 1877. Einige Bestimmungen von Mordey ohne Angaben der chemischen Zusammensetzung siehe auch Lum. électr. 28, 486, 1889; Beibl. 12, 677. Es findet z. B. die Leitfähigkeit gegen die des Kupfers gleich 1 für Platinoid $\lambda = 20$, den Temperaturcoefficienten für 1° C. $\alpha = 0,44$, für Hadfield-Manganstahl $\lambda = 37,1$, $\alpha = 0,229$.

	Massenproc.	Volumproc.	$10^8 \alpha$	$10^{11} \beta$
Au-Fe	5 Fe	11,9 Fe	37 198	52 054
Pt-Ag	35 Pt	21,1 Pt	34 802	40 178
Pd-Ag	25 Pd	23,6 Pd	35 764	24 403
"	20 Pd	18,85 Pd	43 361	39 467
Pt-Ir	6 Ir	6,75 Ir	145 260	368 590
"	10 Ir	10,92 Ir	117 660	149 290
"	15 Ir	16,29 Ir	78 229	63 365
"	20 Ir	21,61 Ir	104 750	141 560

Die Aenderungen der Leitfähigkeit sind auch hier kleiner als bei den reinen Metallen.

- 541 Barus ¹⁾ hat 57 Legirungen von Platin mit Au, Ag, Pd, Ir, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Sn, Al, Mn, Mo, Pb, Sb, Bi, Zn, Cd in Form von 30 cm langen, 0,045 cm dicken Drähten in Wasser- und Quecksilberdampf auf 25, 100 und 357° erhitzt und den Widerstand bestimmt. Der Temperaturcoefficient für 0° ändert sich im Allgemeinen proportional der Leitfähigkeit, obgleich die letztere von 10 bis 65 Mikrohms für 1 Cubikcentimeter bei den Legirungen mit weniger als 10 Proc. Gehalt schwankt.

Ist bei t^0 der spezifische Widerstand der Platinlegirung, deren fremder Bestandtheil durch χ ausgedrückt wird, gleich $f(\chi, t)$, so ist $f'(\chi, 0) [f'(\chi, 0)/f(\chi, 0) + 0,03194] = 0,0378$. Die Curve für Stahllegirungen führt zu einem höheren Temperaturcoefficienten für Eisen, als bisher angenommen wird. Die Constanten derselben sind 0,0344 bzw. 0,059.

Im Allgemeinen ergibt sich eine Grenze, unter die bei festen Metallen und gewöhnlichen Temperaturen weder die elektrische Leitfähigkeit, noch der Temperaturcoefficient hinabgedrückt werden kann.

- 542 Bei fast allen vorherigen Bestimmungen über die Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur tritt zu der Formel ein mit dem Quadrat der Temperatur t^2 behaftetes Glied hinzu. Dagegen sollen nach Le Chatelier Metalle und Legirungen, welche keine moleculare Aenderung vor dem Schmelzen erleiden, Widerstände besitzen (in Ohm an Drähten von 1 mm Durchmesser), die eine lineare Function $a + bt$ der Temperatur sind. So ist:

	Pt	Pt + 10 Proc. Rh	Cu	Cu + 10 Proc. Sn	Cu + 20 Proc. Ni	Ag
a	0,140	0,335	0,032	0,150	0,420	0,023
$10^6 b$	325	350	101	109	110	105

Für Cu, Ag und ihre Legirungen ist also der Coefficient b nahe gleich, für Platin und seine Legirungen dreimal grösser. Auf Zusatz kleiner Mengen fremder Substanzen verschiebt die Widerstandscurve sich selbst parallel nach oben ²⁾.

¹⁾ C. Barus, Americ. Journ. of Sc. [3] 36, 427, 1888; Beibl. 13, 709. —

²⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 111, 414, 1890; Beibl. 14, 1125.

Bei den vorher erwähnten Versuchen ist der Einfluss der Structur sonst meist vernachlässigt, die Legirungen sind nicht durch wiederholte Temperaturänderungen auf einen constanten Zustand gebracht worden.

Weitere Versuche, bei denen die Structuränderungen direct studirt würden, wären wohl wünschenswerth, s. §. 550.

Wir fügen diesen Angaben die von Uppenborn¹⁾ aus den Zahlen 543 von Matthiessen, Strecker für Hg (s. w. u.) und Siemens und Halske für Neusilber auf Ohm umgerechneten Widerstände W für 1 m lange und 1 qmm dicke Drähte bei 0° und die Temperaturcoefficienten α in Procenten pro Grad Celsius bei. Um die Werthe auf absolute Widerstände für einen Würfel von 1 cm Kante zu reduciren, sind sie mit 10 000 zu dividiren. g bezeichnet gegläht, gp gepresst, h hart. Das Platinsilber enthält 33,4 Proc. Platin:

	Alg	Pb gp	Fe g	Au g	Au h	Cu	Nsbr	Ni g	Pt g	Pt Ag
10 ⁴ W	291,6	1964	973	206	209,7	160	2670	1244	907	2466
10 ³ α	388	387	650	365	365	380	34—47	365	—	32
	Hg	Ag g	Ag h	Bi gp	Zn gp	Sn	Nickelin			
10 ⁴ W	9434	150,6	163,1	13132	563	1322	4114			
10 ³ α	90,7	377	377	354	365	365	28			

Eine grosse Zahl von Bestimmungen der Leitfähigkeiten von Le- 544 girungen ist namentlich zu dem Zwecke ausgeführt worden, um Legirungen von möglichst kleinem Temperaturcoefficienten aufzufinden, welche sich zur Herstellung von Normalwiderständen eignen. Dabei hat sich das beachtenswerthe Resultat ergeben, dass die Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeiten gewisser Legirungen, z. B. beim Nickelmangankupfer, sogar negativ sind, d. h. die Leitfähigkeiten mit der Temperaturerhöhung zunehmen. Wir führen die derartigen Beobachtungen an, soweit sie sich auf reine Substanzen beziehen.

Der geringe Temperaturcoefficient des Widerstandes von Neusilber folgt schon aus den Versuchen von Matthiessen. Nach Versuchen von Siemens und Halske ist der Widerstand eines 1 m langen und eines 1 qmm dicken Neusilberdrahtes in Ohm 0,2670 (1 — 0,0434 — 37 t), der eines Nickelindrahtes 0,411 (1 — 0,0428 t).

Eine Platinoid genannte, wolframhaltige Legirung von Nickel, Zink, Kupfer hat einen 1½ mal so grossen specifischen Widerstand als Neusilber und zwischen 0 und 100° für 1° C. den sehr geringen Temperaturcoefficienten 0,04509 — 0,0422²⁾. Hart gezogenes Platinoid wird wie Kupfer beim Erkalten und plötzlichen Abkühlen weicher.

Vielfach ist als Draht von wenig veränderlichem Temperaturcoeffi- 545 cienten Platiniridiumdraht empfohlen worden. Klemenčič³⁾ hat den-

¹⁾ Uppenborn, Centralbl. f. Elektrot. 7, 564, 1886; Beibl. 10, 772. —

²⁾ Bottomley, Elektrotechn. Zeitschr. 6, 442, 1888; Beibl. 10, 111. —

³⁾ J. Klemenčič, Wien. Sitzber. 97, IIa, 838, 1888; Beibl. 13, 89.

selben mit einigen anderen Drähten hierauf untersucht. Wir fügen die daneben beobachteten thermoelektrischen Kräfte gegen Kupfer bei.

Die Drähte waren ähnlich wie in den Normalwiderstandsbüchsen auf Bein- oder Messingcylinder gewickelt und nur von Luft umgeben.

Ist s das spezifische Gewicht, k die Leitfähigkeit bei 16 bis 17° gegen Quecksilber gleich Eins, e die thermoelektromotorische Kraft gegen Kupfer in Mikrovolt für 1°, α der Temperaturcoefficient des Widerstandes für 1°, so ergab sich, wenn Ni n Nickelin nicht übersponnen, Ni \bar{u} dasselbe übersponnen, Nsbr n und Nsbr \bar{u} Neusilber unter denselben Verhältnissen, Pt Ag Platinsilber bezeichnen:

	Pt-Ir	Ni n	Ni \bar{u}	Nsbr n	Nsbr \bar{u}	Pt Ag
s	21,60	8,96	8,96	8,62	8,64	—
k	3,78	2,90	2,91	3,84	3,60—367	3,11
$e_{0-17^{\circ}}$	7,14	28,3	28,7	9,75	11,1	6,62
$e_{0-100^{\circ}}$	7,15	33,2	33,9	11,47	13,2	—
$10^6 \alpha_{16,5-46}$	1264	180	180	396	367	271
$10^6 \alpha_{0-16,5}$	1250	185	183	380	360	267

Zwischen Kupfer und Nickelin bzw. Neusilber fliesst der Thermostrom durch die wärmere Löthstelle zum Kupfer hin, bei Pt Ir und Pt Ag entgegengesetzt. Die thermoelektromotorische Kraft ist namentlich bei Nickelin sehr gross.

Nach zehn Monaten hatten sich die Widerstände in positivem oder negativem Sinne um 0,019 bis 0,064 Proc. geändert.

Deformationen, z. B. Strecken nach der Biegung, verändern den Widerstand nur unbedeutend; die Widerstandsänderung hält jedoch längere Zeit an. Pt Ir, Pt Ag und Ni \bar{u} zeigen eine kleine Abnahme mit der Zeit. Bei wiederholten Deformationen steigt der Widerstand bedeutend, wohl durch Härterwerden. Durchleiten galvanischer Ströme ändert den Widerstand wesentlich durch Temperaturänderungen. Ist der Widerstand der Drähte vor dem Glühen gleich Eins, so ist er nach demselben und reducirt auf die gleiche Temperatur 16,5°:

Pt Ir	Ni n	Ni \bar{u}	Nsbr n	Nsbr \bar{u}	Pt Ag
0,97243	1,00789	1,00725	1,00366	1,00824	1,01393

Dehnung und Torsion bedingen bei allen Drähten eine Vermehrung des Widerstandes, vorübergehend oder dauernd, je nach dem zeitlichen Verlauf.

Hiernach erfüllen Pt Ir und Pt Ag am meisten die Bedingungen wegen der niedrigen Temperaturcoefficienten, namentlich Pt Ag. Gegen die Anwendung des Nickelins würde sein geringer Widerstand gegen thermische Einflüsse und seine hohe thermoelektromotorische Kraft gegen Kupfer sprechen, dagegen ist es wegen seines kleinen Temperaturcoefficienten sehr geeignet zur Herstellung von Widerstandskasten.

Viel brauchbarer erweist sich eine andere Gruppe von Legirungen. 546
Nach Untersuchungen in der physikalisch-technischen Reichsanstalt¹⁾
sind die specifischen Widerstände und Temperaturcoëfficienten von

	I. Neu- silber.	II. Nickelin v. Ober- maier	III. Rheo- tan	IV. Rheo- tan	V. Patent-Nickel	VI. Patent-Nickel	VII. Man- gan- kupfer	VIII. Nickel- mangan- kupfer
		A. (Durchm. 1,0 mm)	B (Durchm. 0,1 mm)		A. (Durchm. 0,6 mm)	B. (Durchm. 1,0 mm)		
Kupfer . . .	60,16	61,63	54,57	53,28	74,41	74,71	70	73
Zink . . .	25,37	19,67	20,44	16,89	0,23	0,52	—	—
Zinn . . .	—	—	—	—	—	Spur	—	—
Nickel . . .	14,03	18,46	24,48	25,31	25,10	24,14	—	3
Eisen . . .	0,30	0,24	0,64	4,46	0,42	0,70	—	—
Kobalt . . .	Spur	0,19	—	—	Spur	Spur	—	—
Mangan . . .	Spur	0,18	0,27	0,37	0,13	0,17	30	24
Specifischer Widerstand }	99,86	100,37	100,40	100,31	100,29	100,24		
Temperatur- coëfficient }	30,0	33,2	44,8	52,5	34,2	32,8	100,6	47,7
	0,0 ₃ 36	0,0 ₃ 30	0,0 ₃ 33	0,0 ₃ 41	0,0 ₃ 19	0,0 ₃ 21	0,0 ₄ 4	— 0,0 ₄ 3

Letztere Legirung hat also, wie wir schon oben erwähnt haben, sogar einen negativen Temperaturcoëfficienten. Die Legirungen I, II, III, IV ändern sich mit der Zeit und durch Wickeln und Erwärmen, ebenso VI und VII, aber etwa nur halb so stark als Neusilber.

Manganindrähte aus einer Legirung von Kupfer mit 12 Proc. Mangan und 3,4 Proc. Nickel, deren Widerstand W für 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt für 15° etwa 0,429 Ohm beträgt, haben einen Temperaturcoëfficienten, der zwischen 15 und 97° $\alpha = -0,0424$, also negativ ist. Für Blech ergaben sich dieselben Werthe $W = 0,46$ Ohm und $\alpha = -0,0414$. Aehnliche Resultate sind in der physikalisch-technischen Reichsanstalt erhalten worden, für Draht von $W = 0,41$ bis 0,432, $\alpha = -0,0410$ bis 0,0418 zwischen etwa 17 und 53°. Für Blech war $W = 0,448$ Ohm und $\alpha = -0,038$ zwischen 18 und 60°²⁾.

Nach Nichols³⁾ nimmt der specifische Widerstand einer Legirung 547 von 80,82 Proc. Kupfer und 19,12 Proc. Ferromangan beim wiederholten Erwärmen und Abkühlen zwischen 20 bis 100° jedesmal ab.

¹⁾ Feussner und Lindeck, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 9, 233, 1889; Beibl. 13, 957. — Sehr kleine, zuweilen negative Temperaturcoëfficienten für Legirungen von Kupfer, Ferromangan, Nickel hat auch Weston beobachtet; Science 12, 56, 1888. — ²⁾ Ahler, Haas und Augustin, Elektrotechn. Zeitschr. 12, 250, 1891; Beibl. 15, 581. — ³⁾ Nichols, Sill. Journ. [3] 39, 471, 1890; Beibl. 14, 810.

Nach Erhitzen auf Rothgluth ist der Temperaturcoefficient für 1° constant nur $+ 0,0,52$.

Bei einer Legirung von 70,65 Proc. Kupfer und 29,35 Proc. Ferromangan ist er nach wiederholtem Erhitzen auf Rothgluth zwischen 20 und 100° — 0,0,24, $+ 0,0,21$, 0,0,68, 0,0,192. Eine Legirung von 80,4 Proc. Kupfer und 19,6 Proc. Ferromangan hat die Temperaturcoefficienten zwischen 20 und 100°:

hart	theilweise angelassen	ganz angelassen	wieder gewalzt	wieder angelassen
$+ 0,0,22$	$- 0,0,32$	$+ 0,0,68$	$+ 0,0,21$	$- 0,0,45$

Ist der specifische Widerstand des Kupfers gleich Eins, so ist der specifische Widerstand ρ , bzw. der Temperaturcoefficient α der Legirungen von x Proc. Kupfer mit $100 - x$ Proc. Ferromangan zwischen 20 und 100°:

x	100	99,26	91,88	86,98	80,40	70,65
ρ	1	1,19	11,28	20,4	27,5	45,1
$10^6\alpha$ (hart)	3202	2167	138	16	22	— 24
$10^6\alpha$ (angel.)	—	—	184	80	66	21

Folgende Nickellegirungen haben die Temperaturcoefficienten α :

				$10^6\alpha$ hart	$10^6\alpha$ angel.
78,28 Kupfer,	14,07 Ferromangan,	7,65 Nickel		— 11	$+ 7$
52,51 „	31,27 „	12,22 „		— 39	— 32

548 Als eine Legirung kann auch das mit Wasserstoff beladene Palladium angesehen werden.

Nach Dewar ¹⁾ nimmt der Widerstand von Palladium bei Beladung mit Wasserstoff zu, nach Knott ²⁾ bei voller Sättigung im Verhältniss von 1 : 1,518, nach neueren Versuchen bis zu 1,83. Mit wachsender Temperatur steigt der Widerstand des wasserstoffhaltigen Palladiums bis zur Temperatur des Entweichens von Wasserstoff. Dann nimmt er bis zum Fortgange des ganzen Wasserstoffs ab und darauf wieder bei der Erhitzung des nunmehr reinen Palladiums zu. Mit wachsender Beladung nimmt der Temperaturcoefficient zu, so dass der gesammte Zuwachs des Widerstandes innerhalb gewisser Temperaturgrenzen nahe der gleiche für dasselbe Palladium für verschiedene Beladungen ist, d. h. bei irgend einer Temperatur unter 150° ist der Zuwachs des Widerstandes bei gleicher Zunahme der Beladung der gleiche.

549 Auch der Widerstand von Nickeldraht steigt bei der Beladung mit Wasserstoff. Ist das Volumen desselben bei 0° und 760 mm für die Volumeinheit Nickel gleich v , so lässt sich die Zunahme des Widerstandes bei 22,7° durch die Formel

¹⁾ Dewar, Trans. Roy. Soc. Edinb., Beibl. 12, 114. — ²⁾ Knott, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1882/83; Proc. Roy. Soc. Edinb. 33, 171, 1887; Beibl. 12, 114.

$$0,0,1626 + 0,0,5739^2 v$$

darstellen. Gegen den Werth $v = 0$ findet aber ein kleiner Sprung statt.

Mit wachsender Temperatur scheint der Widerstand des mit Wasserstoff beladenen Nickels etwas weniger, als der des unbeladenen sich zu ändern. Während der Temperaturcoefficient des letzteren 0,0,371 ist, wäre der des mit dem 100fachen Volumen Wasserstoff beladenen Nickels 0,0,369.

Silber in Sauerstoff erhitzt besitzt eine geradlinige Widerstandscurve, seine mechanischen Eigenschaften und sein Schmelzpunkt (945°) sind nicht geändert. Nach dem Erhitzen in Wasserstoff ändern sich von 650° an seine Eigenschaften. Der Widerstand wächst schneller als in Sauerstoff, das Silber ist nach dem Erkalten äusserst brüchig, der Schmelzpunkt ist 915° , das Aussehen matt. Die in der Hitze absorbirte Wasserstoffmenge genügt nicht für eine bestimmte Verbindung und wird nach dem Erkalten nicht merklich zurückgehalten¹⁾.

Einfluss von Structuränderungen. Wir haben wiederholt er- 550
wähnt, dass Structurveränderungen auf den Widerstand, bzw. dessen Temperaturcoefficienten von grossem Einfluss sind. Dies zeigt sich schon daran, dass Gold und Silber durch geringe Zusätze von Zinn und Blei (2 bis 3 Proc.) spröde werden und sich entsprechend ihre Leitfähigkeit stark ändert. Umgekehrt bleiben letztere Metalle bei grösseren Zusätzen von Gold und Silber weich, ihr Leitungsvermögen ändert sich hierdurch gleichfalls nur wenig²⁾.

Aehnliche Resultate treten bei noch viel geringeren Beimischungen anderer ein.

So ist die Leitfähigkeit von chemisch reinem Golde gegen die des Silbers $= 100$ gleich 72,98, während eine Legirung von 99,7 Gwthln. Gold und 0,3 Silber die Leitfähigkeit 66, eine Legirung von 99,4 Gold und 0,6 Silber die Leitfähigkeit 59 hat³⁾. Die früher untersuchten Goldsorten verdanken also ihren niedrigen Stand in der Reihe der Metalle sehr geringen Beimengungen anderer Metalle.

Aehnlich verhält sich Kupfer. Für ganz chemisch reines, theils auf chemischem, theils auf galvanoplastischem Wege gewonnenes Kupfer fanden Matthiessen und Holzmann⁴⁾ die Zahl 93,08 (bei $18,9^{\circ}\text{C.}$). Zur Darstellung sauerstofffreier Kupferdrähte wurde hierbei das Metall in dem Kopfe einer irdenen Pfeife geschmolzen und durch das Rohr derselben Wasserstoff geleitet. Nachher saugte man das Metall in das Rohr hinein und liess es erkalten. Bei sehr geringen Beimengungen, selbst von besser leitenden Metallen, erniedrigte sich die Leitfähigkeit des Kupfers, wie folgt:

¹⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 111, 414, 1890; Beibl. 14, 1123. — ²⁾ Matthiessen, l. c. — ³⁾ Matthiessen, Pogg. Ann. 109, 526, 1860. — ⁴⁾ Matthiessen und Holzmann, Pogg. Ann. 110, 222, 1860.

Kupfer an der Luft geschmolzen	73,32	
„ mit Kohle geschmolzen, enthaltend 0,05 Proc. C		74,91	
„ „ rothem Phosphor,	„ 2,5 „ P	7,24	
„ „ „ „	„ 0,13 „ P	67,67	
„ „ Arsen behandelt,	„ 5,4 „ As	6,18	
„ „ „ „	„ Spur „ As	57,80	
„ „ „ 3,20 Proc. bzw. Spuren von Zink	. .	56,98 und 83,05	
„ „ „ 1,06 „ „ 0,48 Proc. Eisen	. .	26,95 „ 34,56	
„ „ „ 4,90 „ „ 1,33 „ Zinn	. .	19,47 „ 48,52	
„ „ „ 2,45 „ „ 1,22 „ Silber	. .	79,38 „ 86,91	
„ „ „ 3,50 „ Gold	65,36	
„ an der Luft geschmolzen	83,94	
Dasselbe Kupfer mit 0,1 Proc. Blei resp. Zinn geschmolzen		89,49 „ 89,90	

Auch wenn das Kupfer beim Schmelzen Oxyd oder Oxydul aufnehmen kann, wird seine Leitfähigkeit im Verhältniss von 76 zu 22,3 vermindert¹⁾. Dann kann ein Zusatz von Blei, durch den das Oxyd reducirt wird, oder von Silber oder Zinn, durch welches vielleicht die Auflöslichkeit desselben vermindert wird, eine Zunahme der Leitfähigkeit bewirken²⁾.

551 Auch der Temperaturcoefficient ändert sich bei geringeren Beimengungen.

So hat Wismuth mit Spuren von Blei oder Zinn einen grösseren absoluten Widerstand als chemisch reines. Während bei letzterem das Anlassen den Temperaturcoefficienten nicht ändert, vermindert er sich dabei bei Wismuth, welches Spuren von Blei enthält, und kann sogar negativ³⁾ werden. Bei der Compression steigt er. Zinngehalt wirkt schwächer als Blei⁴⁾.

Nach Righi⁵⁾ vermehrt unreines Wismuth, welches in U-förmigen Röhren mit capillarer Biegung geschmolzen ist, bei gewissen Temperaturerhöhungen seinen Widerstand und vermindert ihn bei anderen, so dass die Curve des Widerstandes annähernd die Form eines M hat. Die Temperaturen der Maxima liegen einander um so näher, je schneller das Wismuth erkaltet ist; dabei wächst das erste Maximum und verschwindet allmählich das Minimum. Bei sehr schnellem Erkalten wird die Curve nahezu parabolisch mit auf- und absteigendem Zweige. Ebenso verhalten sich Stangen, welche durch Aufsaugen von geschmolzenem Wismuth, und solche, die durch Herauspressen von Wismuth aus einem kleinen Loch erhalten waren. — Chemisch reines Wismuth verhält sich ganz regelmässig. Ein Zusatz von Spuren von Zinn bringt die Ano-

¹⁾ W. Thomson, Proceed. Roy. Soc. 10, 300, 1860. — ²⁾ Matthiessen, Phil. Mag. 22, 545, 1861 (entgegen W. Thomson). — ³⁾ Einen solchen negativen Temperaturcoefficienten haben zuweilen auch v. Ettingshausen und Nernst beobachtet, Wied. Ann. 34, 582, 1885. — ⁴⁾ Van Aubel, l. c. §. 523. — ⁵⁾ Righi, Journ. de Phys. [2] 3, 355; Beibl. 8, 858.

malien hervor; dabei wächst der Widerstand bei weiterem Zusatze von Zinn bis zu einem Maximum und sinkt dann. So sind die Widerstände bei einem Gehalt von 0,1; 0,23; 0,56; 2,00; 10,00 Proc., bez. 2,47; 3,47; 4,24; 3,65; 1,84. Bei weiterem Zusatze ändert sich die Widerstandscurve wie bei stärkerer Härtung.

Diese Erscheinungen können zum Theil sehr wohl von Discontinuitäten des untersuchten Wismuthstückes herrühren.

Die Vermuthung, dass diese Anomalie mit der Eigenschaft des Wismuths zusammenhängt, beim Schmelzen sich zusammenzuziehen, dürfte nicht ohne Weiteres anzunehmen sein, da nach Leduc¹⁾ Legirungen von gleichen Theilen von Blei und Wismuth oder von 1 Aeq. Blei und 2 bis 5 Aeq. Wismuth dieselbe Eigenschaft haben, aber einen positiven Temperaturcoefficienten besitzen.

Solche Einflüsse zeigen sich auch namentlich beim Eisen und 552 Stahl.

Eisen zeigt mit steigendem Gehalt an Kohle, auch Schwefel und Phosphor²⁾ und anderen Stoffen eine abnehmende Leitfähigkeit. Entsprechend vermindert sich die Leitfähigkeit eines im Wasserstrome geglühten Eisenblechs beim Glühen unter Zuckerkohle nach dem Härten von 14,723 bis 9,499 ($Ag = 100$). Die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur sinkt hierbei ebenfalls für 100^0 von 35,459 Proc. auf 30,592 Proc. Eine Uhrfeder hat nur die Leitfähigkeit 8,568, die procentische Abnahme derselben betrug bei der Erwärmung um 100^0 27,689³⁾.

Nach Preece⁴⁾ ist der absolute Widerstand von 1 ccm bei $14^0 C$. von reinem Eisen 9,733 Mikrohms, käuflichem Eisen 9,907 (statt der häufig gebrauchten Zahl 10,769), während der des Silbers zu 1,609, des Kupfers zu 1,642 angegeben wird. Der Temperaturcoefficient des käuflichen Eisens ist 0,0048.

H. Tomlinson⁵⁾ findet den Widerstand R_t eines öfter auf 0 und 100^0 gebrachten Eisendrahtes bei der Temperatur t gleich $R_t = R_0 (1 + 0,025428t + 0,0383t^2)$.

Hadfieldstahl hat nach J. A. Fleming⁶⁾ den absoluten Widerstand 553 von etwa 20,9 Mikrohm, Manganstahl den Widerstand von 68 Mikrohm, nach anderen Angaben bei einem Gehalt von 0,85 Proc. Kohlenstoff und 13,75 Proc. Mangan 75 Mikrohm und den Temperaturcoefficienten 0,0012 bez. 0,00136⁷⁾.

Nach H. Wedding⁸⁾ nimmt die Leitfähigkeit mit der Summe des Phosphorgehaltes und Mangangehaltes der Drähte ab, z. B. bei einem

¹⁾ Leduc, J. de Phys. [2] 3, 362, 1884; Beibl. 9, 129. — ²⁾ W. H. Johnson, Chem. News 44, 178, 1881; Beibl. 6, 32. — ³⁾ Matthiessen und Vogt, Pogg. Ann. 118, 431, 1866; Phil. Mag. [4] 26, 542. — ⁴⁾ Preece, Brit. Assoc. Manchester 1887; Beibl. 12, 73. — ⁵⁾ H. Tomlinson, Lum. électr. 34, 590, 1889; Beibl. 14, 290. — ⁶⁾ J. A. Fleming, Lum. électr. 27, 589, 1888; Beibl. 12, 370. — ⁷⁾ Siehe Hospitalier Formulaire de l'Électricien 1891, p. 196. — ⁸⁾ H. Wedding, Elektrotechn. Zeitschr. 9, 172, 1888; Beibl. 12, 535.

Phosphorgehalte von 0,019 bis 0,157 Proc. von 10,11 bis 7,97 (wobei der Mangangehalt zwischen 0 und 0,49 Proc. schwankt, der Schwefel- und Siliciumgehalt sehr klein ist), bei einem Mangangehalte von 0,12 bis 1,17 Proc. zwischen 7,77 und 5,20 (wobei der Phosphorgehalt zwischen 0,085 und 0,127 Proc. schwankt). Kohlenstoff und Silicium sind ohne wesentlichen Einfluss. Der Gehalt an Schwefel ist zu klein, um zu wirken. Dem entsprechend zeigt sich auch der Einfluss des Phosphors und Mangans auf das Kleingefüge. Mangan allein ändert die reguläre Form des Eisens in die rhombische, säulenförmige, wobei die Säulen senkrecht zur Abkühlungsfläche stehen. Bei hinzutretendem Phosphorgehalte verwirren sich die Krystalle. Kohlenstoff und Silicium ändern das reguläre Gefüge nicht, event. scheidet sich nur Graphit aus. Mit der Feinkörnigkeit und Gleichkörnigkeit wächst die Leitfähigkeit; longitudinale Schlackenrisse und Schweissfugen in der Längsrichtung, noch mehr durchgehende Querrisse vermindern sie selbstverständlich; kleine Unterbrechungen und grosse Blasen und Schweissfugen wirken wenig.

554 Eine temporäre und eine dauernde Aenderung des Widerstandes bei Temperaturänderungen tritt ein, wenn sich die Structur der Körper bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen innerhalb gewisser Grenzen vorübergehend oder dauernd ändert. Der Widerstand ist beim Abkühlen eines erwärmten Körpers bei der gleichen Temperatur nicht mehr der gleiche wie vorher; der Abfall der die Widerstände als Ordinaten gegenüber den Temperaturen als Abscissen bezeichnenden Curven ist beim Erwärmen und Abkühlen verschieden. Erst nach wiederholten Temperaturwechseln innerhalb gewisser Grenzen erreicht der Körper einen constanten Zustand, bei dem jeder Temperatur auch jedesmal derselbe Widerstand entspricht. Der Widerstand bei der Anfangstemperatur nähert sich dabei nur allmählich einem constanten Werthe.

555 Bei Drähten von Silber und ebenso bei einigen Drähten von Kupfer wirkt lange andauerndes Erhitzen auf 100° wie das Weichmachen. Bei Antimon nimmt bei mehrtägigem Erhitzen die Leitfähigkeit ab; die von Wismuth nimmt sehr schnell zu bis um 22 Proc.¹⁾

Werden Wismuthlegirungen nach der ersten Erwärmung und Abkühlung wieder untersucht, so zeigt sich ihre Leitfähigkeit λ_{01} nach Matthiessen und Vogt²⁾ kleiner, als die vorher beobachtete λ_0 . So ist für

	λ_0	λ_{01}
Blei-Wismuth (2,27 Volumproc. Wismuth)	8,101	7,633
„ (18 „ „)	4,558	4,565

Nur Cadmiumdrähte, welche beim Erhitzen spröde werden, erhalten beim Erkalten ihren früheren Widerstand wieder.

¹⁾ Matthiessen und v. Bose, Pogg. Ann. 115, 353, 1882. — ²⁾ Matthiessen und Vogt, Pogg. Ann. 122, 73, 1864.

Auch ändert sich in Folge der Veränderung der Structur der Temperaturcoefficient des Widerstandes bei Erwärmung auf hohe Temperaturen entweder temporär oder dauernd, je nachdem der Körper nach dem Erkalten wieder in seinen früheren Zustand zurückkehrt oder nicht.

Diese Verhältnisse sind bisher wenig aus einander gehalten worden.

Die Aenderungen des Widerstandes bei länger andauerndem Erhitzen von Platin- und Silberdrähten auf eine gewisse Temperatur während einer gewissen Zeit sind von P. Cohn¹⁾ untersucht worden. Die 34 cm langen, 0,3 cm dicken Platin- und 81 cm langen, 0,27 cm dicken Silberdrähte waren alle in gleicher Weise gezogen, so dass sich sehr übereinstimmende Resultate bei der Widerstandsbestimmung nach der Wheatstone'schen Methode ergaben. Die Drähte waren spiralig auf ein Holzstäbchen gewunden, wodurch freilich schon ungleiche Spannungen von vornherein eintraten. — Danach nimmt der Widerstand beim Erhitzen um so schneller und um so mehr ab, je höher die Erhitzungstemperatur ist. Mit wachsender Geschwindigkeit des Ziehens der Drähte wird bei Platin die gesammte Widerstandsänderung etwa um $\frac{1}{10}$ vergrößert, bei Silber wird dadurch die Zeit der Aenderung vermindert, sogar bis auf $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{15}$. — Der Endwerth des Widerstandes bei einer gewissen Temperatur ist der gleiche, wenn der Draht vorher auf eine niedere Temperatur gebracht war. Wird er aber erst auf eine hohe Temperatur t_1 gebracht und bei der niederen Temperatur t bis zur Erreichung des Endwerthes erhalten, so steigt dabei der Widerstand auf den der Temperatur t schon vor der früheren Erhitzung entsprechenden grösseren Endwerth. Der Widerstand hängt also wahrscheinlich von den Temperaturen ab, welchen der Draht schon vor der betreffenden Temperatur ausgesetzt war.

Bei sehr bedeutenden Temperaturänderungen treten diese Einflüsse der Structuränderung sehr stark hervor.

So steigt nach Müller²⁾ der Widerstand eines Eisendrahtes von 21° bis zu hellster Rothgluth von 690,7 bis 4880 und sinkt bei dem Abkühlen wieder auf 727, der eines Kupferdrahtes ändert sich von 21° bis zur Hellrothgluth und beim Abkühlen von 864 bis 4700 und 910, der eines Platindrahtes ebenso bis zur Hellgelbgluth und nach dem Abkühlen von 1985,5 bis 6000 und 1984,2.

Nach C. W. Siemens³⁾ ist der Widerstand r zwischen den absoluten Temperaturen $T = 350^\circ$ und 1000° :

¹⁾ Paul Cohn, Wied. Ann. 41, 71, 1890. — ²⁾ Müller, Programm des Gymnasiums zu Wesel; Pogg. Ann. 103, 176, 1858. — ³⁾ C. W. Siemens, Proc. Roy. Soc. 1871, 27. April.

Platin . .	$34\,369 \cdot 10^{-6} T^{\frac{1}{2}} + 216\,407 \cdot 10^{-8} T - 2\,413 \cdot 10^{-4}$
Kupfer . .	$26\,577 \cdot 10^{-6} T^{\frac{1}{2}} + 31\,443 \cdot 10^{-7} T - 22\,751 \cdot 10^{-5}$
Eisen . .	$72\,545 \cdot 10^{-6} T^{\frac{1}{2}} + 38\,133 \cdot 10^{-7} T - 123\,971 \cdot 10^{-5}$

Zwei Platiniridiumdrähte von 0,0076 cm Durchmesser und 3,048 m Länge, enthaltend 10 Proc. Iridium, hatten bei 15° die Widerstände 15,46 und 15,78, beim Erhitzen zur hellen Weissgluth (1500°) gerade vor dem Schmelzen erstens durch einen Gasofen 39,84 und 40,18, zweitens durch den Strom selbst 34,20 und 34,50 Ohm ¹⁾).

Nach diesen Versuchen scheint der Widerstand bis zu den höchsten erreichbaren Temperaturen zuzunehmen. Indess ist dies nicht allgemein gültig.

558 Namentlich bei Eisen und Stahl zeigen sich eigenthümliche Erscheinungen, welche mit Structuränderungen zusammenhängen. Schon v. Waltenhofen ²⁾ zeigte, dass der Widerstand von Stahldrähten sich beim Erhitzen einem Maximum nähert, und nach Macfarlane ³⁾ nimmt der Widerstand eines sich in einem weissglühenden, langsam erkaltenden Eisencylinder abkühlenden Eisendrahtes bis zur dunklen Rothgluth erst langsam, sodann schneller ab. Dies entspricht einer plötzlichen Structuränderung. Umgekehrt wächst der Widerstand des Eisens nach J. Hopkinson ⁴⁾ erst langsam, dann etwas schneller als die Temperatur, etwa mit dem Coëfficienten 0,0048 bei gewöhnlicher Temperatur und 0,018 dicht unterhalb 855°. Dann ändert der Coëfficient sich plötzlich in etwa 0,0067, so dass der Widerstand des Eisens wieder langsamer zunimmt.

Nach Versuchen von Le Chatelier steigen die Curven des Widerstandes für weiche Eisen-, halb und ganz gehärtete Stahldrähte von 1 m Länge und 1 mm Durchmesser beim Erhitzen in reinem Wasserstoff über 710° langsamer auf als vorher, und als von 850° an, Stahl mit 3 Proc. Silicium zeigt nur den Knick bei 850°. Manganstahl zeigt diesen Sprung nicht, er ist eine wahre Legirung, ebenso wenig reines Platin und Nickel mit 10 Proc. Rhodium.

Diese Erscheinungen hängen sowohl von der chemischen Zusammensetzung, als auch der Structur ab, nach Osmond ⁵⁾ zeigen sich zwei Umwandlungen unter Wärmeentwicklung bei 730°, nahe der Recalescenztemperatur, und bei 855° mit stärkerer Wärmeabsorption. In kohlehaltigem Eisen vermindert sich die Temperatur der letzteren Umwandlung, bis sie bei hartem Stahl mit der Recalescenz zusammenfällt. Beim Härten in Wasser können bei gewöhnlicher Temperatur die Modificationen des Eisens und Kohleneisens über 860 und 700° stabil bestehen. Beim Härten in geschmolzenem Blei soll nur die Varietät des Eisens in

¹⁾ Bucknell, J. of the Soc. Electr. Engin. 1876, 327. — ²⁾ v. Waltenhofen, Berl. Ber. 1874, S. 83. — ³⁾ Macfarlane, Proc. Roy. Edinb. Soc. 8, 629, 1875. — ⁴⁾ J. Hopkinson, Proc. Roy. Soc. Lond. 45, 457; Beibl. 13, 710. — ⁵⁾ Osmond, Compt. rend. 103, 743, 1135, 1886; Beibl. 11, 519.

seinem instabilen Zustande bestehen, während die normale Ueberführung des Kohleneisens während der Erkaltung nicht gehindert wird. — Demgemäss ändern sich auch die specifischen Wärmen bei bestimmten Temperaturen¹⁾.

Nach Le Chatelier²⁾ ist der Widerstand r von 1 m langen und 559 1 mm dicken Eisendrähten bei verschiedenem Kohlegehalt c :

$c =$	0,085	0,485	0,67	0,83
$r =$	0,19	0,25	0,27	0,22 Ohm.

Beim Erhitzen auf t^0 vor dem Härten werden die Widerstände:

$t =$	750 ⁰	745 ⁰	725 ⁰	735 ⁰
$r =$	1,13	1,18	1,55	1,60

Mit wachsendem Widerstande wird der Stahl brüchiger.

Nickel besitzt ebenfalls zwei verschiedene Zustände. In dem einen, 560 durch Erhitzen z. B. auf 680⁰ hervorgerufenen, ist es weich und beim Abkühlen auf Zimmertemperatur nicht magnetisierbar. In den anderen geht es beim Abkühlen auf — 51⁰ über, ist dann ziemlich hart, magnetisierbar und behält diesen Zustand beim Erwärmen auf Zimmertemperatur bei. Dabei ist der specifische Widerstand im magnetisierbaren Zustande 0,0452, also kleiner, als im unmagnetisierbaren, wo er 0,0472 ist. Der Temperaturcoefficient der magnetisierbaren Modification ist bei 20⁰ 0,0132, gerade unter 600⁰ 0,040, über 600⁰ geringer als bei 20⁰ 3).

Dem entsprechend zeigt Nickel auch eine Anomalie für den Tempe- 561 raturcoefficienten⁴⁾. Die Zunahme des Widerstandes für 1⁰ C. wächst mit der Temperatur nach der Formel $v = \alpha t + \beta t^2$. Zwischen 0 und 220⁰ ist $\alpha = 0,03981$, $\beta = - 0,0522$, zwischen 230 und 360⁰ $\alpha = 0,04352$, $\beta = - 0,0511$, zwischen 308 und 410⁰ $\alpha = 0,03322$, $\beta = - 0,0512$. Die Zunahme des Widerstandes für 1⁰ steigt also bei 200⁰ merklich auf einen höheren Werth, den sie bis über 320⁰ (340⁰ nach Le Chatelier, l. c.) beibehält, um dann wieder wesentlich kleiner zu werden. Die Anomalie erfolgt bei derselben Temperatur, wie die thermoelektrische (s. das Cap. Thermoelektricität)⁵⁾.

In feuchtem Wasserstoff erhitzt, zeigt das Nickel nach Le Chatelier (l. c.) bei 550⁰ einen Knick in der Curve, welcher darüber mit der des normalen Nickels zusammenfällt. Beim Abkühlen bleiben bis gegen 100⁰ beide Curven identisch, darunter vermindert sich der Widerstand,

¹⁾ Pionchon, Compt. rend. 102, 1122, 1454, 1886; Beibl. 10, 480, 532. —

²⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 112, 40, 1891; Beibl. 15, 224. — ³⁾ J. Hopkinson, Proc. Roy. Soc. Lond. 47, 138, 1890; Beibl. 14, 650. — ⁴⁾ A. Battelli, Atti della R. Accad. di Torino 22, 169, 1888; Beibl. 18, 589 (nach der Wheatstone'schen Methode). — ⁵⁾ C. G. Knott, Trans. Roy. Edinb. Soc. [1] 33, 187, 1887; Beibl. 12, 187 (nach der Wheatstone'schen Methode).

so dass er die Curve für das modificirte Metall erreicht. Während der Abkühlung findet also eine Verzögerung der Umwandlung statt, ähnlich der wie bei der Härtung des Stahles; indess bleibt dieselbe auch bei sehr langsamer Abkühlung bestehen. Die Aenderung dürfte auf die Oxydation des Siliciums zurückzuführen sein.

- 562 Legirungen zeigen ähnliche Verhältnisse, so namentlich die Legirung Cu 70 Proc., Ni 18 Proc., Fe 11 Proc., für welche bei 690° die Widerstandcurve viel schneller steigt. Auch Messing zeigt eine derartige, mit Absorption von Wärme verbundene Umwandlung. Andere Legirungen ändern ihre Molecularstructur allmählich, aber meist innerhalb enger Temperaturgrenzen, so schwach siliciumhaltige Aluminiumbronze zwischen 550 bis 650°, dann Neusilber- und Nickelkupferlegirungen, deren Widerstände zwischen 300 bis 500° bedeutend abnehmen. Die Legirungen müssen angelassen und äusserst langsam abgekühlt sein. Neusilber ist mehrere Stunden lang von 500 bis 300° abzukühlen. Kleine Mengen fremder Substanzen scheinen die Transformation zu hindern, bezw. die Grösse derselben bedeutend zu ändern. Sehr deutlich zeigt sich dieses Verhalten bei einer Legirung von 50 Proc. Cu, 24 Proc. Ni, 25 Proc. Zn.

In Folge dessen nimmt der Widerstand von Widerstandsnormalen aus Neusilberdraht mit der Zeit durch kleine Temperaturänderungen, Erschütterungen u. s. f. zu, ähnlich der von hartem Stahldrahte ab.

Legirungen von Eisen und Nickel haben zuweilen verschiedene Widerstände beim Erwärmen und Abkühlen, sie haben also eine dauernde Structurveränderung erlitten. Ueber der Umwandlungstemperatur ist der Temperaturcoefficient der Widerstandscurve der des Platins, darunter weit grösser.

Auch bei anderen Metallen zeigen sich derartige Einflüsse¹⁾.

- 563 Kehren die Metalle nach starkem Erhitzen auf ihre frühere Temperatur schneller oder langsamer zurück, wie beim Härten und Anlassen, so ist ihr Widerstand, bez. der Temperaturcoefficient, wie schon erwähnt, je nach der Art der Abkühlung in Folge der verschiedenen Structuränderung auch dauernd in verschiedener Weise geändert.

Härten eines Stahldrahtes durch Ablöschen vermehrt nach Mousson²⁾ seinen Widerstand um nahe $\frac{1}{6}$, Anlassen hebt die Vermehrung wieder auf. Ablöschen eines Kupferdrahtes vermehrt gleichfalls seinen Widerstand aber nur um etwa $\frac{1}{60}$; das Anlassen vermehrt ihn aber noch einmal um etwa 1 Proc.

Nach Barus³⁾ wächst der specifische Widerstand der Stahldrähte mit der Härte stetig; bis zur Glashärte etwa bis auf das Dreifache. Der

¹⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 111, 454, 1890; Beibl. 14, 1123. — ²⁾ Mousson, Schweizerische Zeitschr. 14, 33, 1885. — ³⁾ Barus, Wied. Ann. 7, 385, 1879.

Maximalwerth hängt auch von der Dicke ab, da dieselbe auf die mehr oder weniger vollkommene Härtung durch die ganze Masse von Einfluss ist. Der specifische Widerstand der ausgeglühten Stahl- und Eisendrähte ist nahe der gleiche.

Strouhal und Barus¹⁾ finden die Temperaturcoefficienten α von Stahlstäben von verschiedener Härte, deren specifischer Widerstand, bezogen auf 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt, in Mikrohms gleich k ist, bei 0° wie folgt:

	k	$10^5 \alpha$		k	$10^5 \alpha$
Glashart	45,7	161	Blau angelassen	20,5	330
Hellgelb angelassen	28,9	244	Hellblau	18,4	360
Gelb angelassen . .	26,3	280	Weich.	15,9	423

Der Temperaturcoefficient nimmt also mit der Härte continuirlich ab, der Leitungswiderstand aber zu.

Für Stabeisen ergibt sich aus früheren Beobachtungen das Analoge, so ist z. B. für $k = 12, 1$ und $10,9$ bzw. $10^5 \alpha = 457$ und 485 .

Für verschiedene Gusseisenstäbe ist $k = 76,0, 76,2, 83,3$ und $10^5 \alpha = 124, 138, 126$.

Stäbe von Stubbs-Stahl, verschieden gehärtet, zeigen Verschiedenheiten in der Dichtigkeit und dem Widerstande. Nach den sehr zahlreichen Messungen von Barus und Strouhal²⁾ zerfällt die ganze Folge von Erscheinungen in zwei Theile; der eine geht von „glashart“ bis „angelassen bei etwa 350°“, der andere von da bis „weich“. Im ersten Theil sind die Dichteänderungen gering, die Widerstandsänderungen gross; umgekehrt im zweiten Theil. Beim Härten in der Nähe der Rothglühhitze wächst die Dichte beschleunigt, was auf chemische Vorgänge hinweist; die elektrische Härtescala wird hier weniger empfindlich. Ein Leitungsmaximum zeigt sich nicht.

Beim Anlassen sinkt der Widerstand um so mehr, je höher die Temperatur des Anlassens ist; so ist er z. B. bei 10 und 550° bzw. 1,55 und 1,05.

Wird das bei 800 bis 900° gehärtete Eisen in immer wärmeren Bädern erhitzt, so ändert sich der Widerstand erst sehr schnell und bleibt dann einige Zeit constant, ein Beweis, dass die Temperatur sich sehr schnell ausgeglichen hat, dann beginnt plötzlich das Anlassen und dauert mit abnehmender Geschwindigkeit an.

In kochendem Wasser ist die Wirkung des Härtens fast Null³⁾.

: Ausglühen eines Drahtes, der durch Ziehen gehärtet ist, vermehrt seinen Widerstand nach Mousson in allen Fällen, beim Stahl um

¹⁾ Strouhal und Barus, Wied. Ann. 20, 529, 1883. — ²⁾ Barus und Strouhal, Bullet. of the United States Geological Survey 27, 568, 1885; Beibl. 11, 722. — ³⁾ Le Chatelier, l. c.

0,017 bis 0,037, beim Kupfer um 0,049 bis 0,058. — Pouillet (siehe §. 521) findet diese Vermehrung beim Kupfer gleich 0,001.

Nach anderen Versuchen vermindert sich dagegen beim Ausglühen der Widerstand eines frischen Drahtes oder vermehrt sich seine Leitungsfähigkeit, so im Verhältniss von 100 zu

	Silber	Kupfer	Gold	Eisen	Platin	Messing
nach Matthiessen ¹⁾	108,7	102,2	101,3	—	—	—
„ Siemens ²⁾ . .	111,6	106,0	—	—	100,3	118
„ E. Becquerel ³⁾	107,0	102,6	101,7	101,0	101,3	

Der Widerstand des Silbers erreicht bei allmählichem Anlassen bei 235° ein Minimum und wächst dann bis zu einem Werthe, der den ursprünglichen übertrifft. Platin zeigt einen ähnlichen Gang.

Der Elasticitätsmodulus des Silbers wächst ebenso bis zu 270° und nimmt dann bis unter den früheren Werth ab ⁴⁾.

Jedem Elasticitätszustande entspricht danach ein bestimmter specifischer Widerstand. Letzterer nimmt mit der Zunahme der Elasticität ab und vermehrt sich mit der Zunahme der inneren Reibung. Die untersuchten Metalle verhalten sich darin alle gleich, vorbehaltlich weiterer Beobachtungen.

Nach Chwolson ⁵⁾ vermindert sich der Widerstand nach schwachem (α) und vermehrt sich nach starkem Ausglühen (β), sowie nochmals nach dem Ablöschen (γ) um die folgenden procentischen Werthe

	Stahl	Fe	Messing	Cu	Pt	Neusilber	Al-bronze	Pd	Pt-Jr Leg.	Ag-Cu Leg.	Zn	Al	Pb
α	− 4,8	− 0,4	− 8,3	− 2,9	− 5,3	− 1,1	− 8,0	(− 0,4)	− 3,2	− 11,3	− 1,8	− 1,9	+ 0,5
β	+ 8,6	+ 5,3	+ 0,8	+ 1,4	+ 5,8	+ 2,0	—	—	—	—	—	—	—
γ	+ 0,6	+ 0,7	+ 1,0	+ 0,4	− 0,7	− 1,8	+ 2,7	(+ 0,1)	+ 0,3	+ 1,7	—	—	—

Je nach der Härte der benutzten Drähte müssen diese Werthe Abweichungen zeigen.

567 Durch Beobachtung der Dämpfung der Schwingungen von mit Spiegeln versehenen Metallcylindern zwischen Magnetpolen findet Mayrhofer ⁶⁾, dass sich die Leitfähigkeit des Aluminiums beim Erwärmen bis 240° um etwa 27 Proc., beim Erwärmen bis 130° die des Zinks um 1,2 Proc., die des Cadmiums um 1,3 Proc., die des Bleies um 2,3 Proc., die des Antimons um 4,4 Proc., die des Wismuths um 13 Proc. erhöht.

¹⁾ Vergl. die Zahlen §. 523. — ²⁾ Werner Siemens, Pogg. Ann. 110, 18, 1860. — ³⁾ E. Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. [3] 17, 253, 1846. —

⁴⁾ Ascoli, Rend. Lincei 6, 502, 1890; Beibl. 14, 1125; s. auch Mém. dei Lincei 4, 1887; Beibl. 14, 1424. — ⁵⁾ Chwolson, Bullet. de St. Petersb. 10, 379, 1877; Beibl. 1, 363; vergleiche auch Johnson, Chem. News 42, 76, 1880; Beibl. 5, 138. — ⁶⁾ Mayrhofer, Dissertation Erlangen 1890; Beibl. 15, 41.

Wie die Structuränderungen beim Erhitzen, so haben auch mechanische Structuränderungen einen grossen Einfluss auf die Leitfähigkeit. 568

Erschütterungen ändern den Widerstand, meist vermindern sie ihn, wenn ein Ton entsteht, und vermehren ihn im gegentheiligen Falle¹⁾. Hierauf mag es auch beruhen, dass sich der Widerstand mit der Zeit vermindert, so bei den Beobachtungen von Barus²⁾ bei 0,08 cm dicken Stäben in 37 Minuten im Verhältnisse von 46,5 : 42,5, bei dickeren von 43,7 : 35,4. Erwärmung auf 100° bewirkt diese Verminderung in wenigen Stunden.

Bei Zunahme des Druckes bis zu 30 Atmosphären nimmt nach Wartmann³⁾ der Widerstand eines Kupferdrahtes zu und wächst bei weiterer Vermehrung des Druckes. Die Zusammendrückungen geschahen theils in einem Oersted'schen Piëzometer, theils, indem der Draht zwischen Stahlplatten gepresst wurde, die mit Guttaperchablättern bedeckt waren. 569

Ausführlichere Versuche hierüber sind von Chwolson⁴⁾ angestellt worden.

Ein auf eine Glasröhre gewundener, aussen mit einer ebensolchen umgebener Draht befand sich in einem Messingcylinder, der mit einer mit Wasser gefüllten Kugel verbunden war, in welche Wasser hineingepumpt wurde. Der Druck wurde durch ein Federmanometer abgelesen. Der Draht war einerseits mit dem Messingcylinder, andererseits mit einem isolirt durch ihn hindurchgeführten Messingstab verbunden. Der Widerstand wurde nach der Wheatstone'schen Methode mit der eines Jacobi'schen Quecksilberrheostaten verglichen.

Damit bei der Compression wo möglich keine Temperaturänderung einträte, war die Temperatur des Wassers etwa 4° C. — Bei Kupferdraht verminderte sich mit Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre bei 3,8° C. der Widerstand um $13 \cdot 10^{-7}$, bei Messingdraht bei 4° C. um $11 \cdot 10^{-7}$, bei Bleidraht um $12 \cdot 10^{-6}$ des ursprünglichen Werthes⁵⁾. Wurden die Drähte bei 17° C. gepresst, so überwog bei Kupfer- und Messingdraht die calorische Wirkung über die directe Druckwirkung, bei Bleidraht dagegen die erstere über die letztere.

Aus Versuchen über den Elasticitätscoëfficienten, den Torsionscoëfficienten und das Verhältniss der Längendilatation zur Quercontraction des belasteten Messingdrahtes schliesst Chwolson im Vergleich mit obigen Resultaten, dass die durch den Druck erzeugte Gestaltsänderung allein nicht zur Begründung der dabei erfolgenden relativen Widerstandsänderung genügt, sondern noch ein von Structuränderungen abhängiger Theil derselben vorhanden ist, der übrigens mit der relativen Volumenänderung proportional ist.

¹⁾ De Marchi, N. Cimento [3] 9, 31, 59, 1881; Beibl. 5, 680. — ²⁾ Barus, Phil. Mag. [5] 26, 397, 1888; Beibl. 13, 710. — ³⁾ Wartmann, Archives N. S. 4, 12, 1859. — ⁴⁾ Chwolson, Bull. de St. Petersburg 11, 353, 1880; Beibl. 5, 449. — ⁵⁾ Aehnlich bei Zinn, S. H. Tomlinson, w. u.

- 570 Dehnung der Drähte durch Gewichte vermehrt ihren Widerstand. Dies hat Mousson¹⁾ mittelst der Svanberg'schen Methode unter Anwendung eines Wheatstone'schen Rheostaten mit zwei Walzen nachgewiesen, wie folgende Tabelle zeigt:

	Wachsen der Länge des Drahtes bei 1 kg Belastung	Entsprechende Zunahme des Wider- standes
Stahldraht	0,000147793	0,000638558
Eisendraht	0,000218125	0,000787803
Kupferdraht (hart) . . .	0,000332863	0,000784743
„ (ausgeglüht)	0,00008971	0,000550027

Der Widerstand wächst also viel schneller, als die Länge des Drahtes. Diese schnelle Zunahme lässt sich nicht völlig durch die bei der Verlängerung stattfindende Verringerung des Querschnittes erklären.

Bei Versuchen von de Marchi²⁾ mit Drähten von Stahl, Kupfer, Eisen, Messing war, abgesehen von Unregelmässigkeiten, die Zunahme des Widerstandes proportional der Zunahme des Zuges, ohne dass erstere zu den Verlängerungen in einfacher Beziehung stand. Bei sehr schwachen Zügen nimmt zuweilen der Widerstand ab.

- 571 Bei diesen Versuchen ist die Wirkung der dauernden und der vorübergehenden Längenänderung nicht getrennt. Letztere hat H. Tomlinson³⁾ untersucht. Er dehnte zwei 4 m lange, parallel neben einander aufgehängte Drähte durch Gewichte, nachdem sie vorher schon einige Zeit durch Belastung mit grösseren Gewichten auf einen constanten Zustand gebracht waren, und bestimmte ihren Widerstand mittelst der Wheatstone'schen Brücke. Zugleich wurden die Dehnungen und auch der Elasticitätscoefficient durch Longitudinalschwingungen und die Torsionselasticität gemessen und daraus das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation berechnet. Ist h die Aenderung des Widerstandes r des Drahtes für einen Würfel der Drahtmasse von 1 cm Kante bei Belastung mit einem Gramm, ds/s die Zunahme des Widerstandes, welche allein von der Gestaltsänderung abhängt, so ist $h/s - ds/s = \Delta$ die besondere Zunahme des Widerstandes durch die Structuränderung. So ergab sich:

Querschnitt	h/s (Mittel)	ds/s	$h/s - ds/s$
Stahl . . 2231 . 10^{-7} —12563 . 10^{-7} cm	1875,5 . 10^{-12}	(811,6—770,1) . 10^{-12}	1079,6 . 10^{-12}
Eisen . . 5003 . 10^{-7} —19010 . 10^{-7} „	2132,2 . 10^{-12}	(807,6—975,2) . 10^{-12}	1257,6 . 10^{-12}
Messing . 5781 . 10^{-7} —18258 . 10^{-7} „	2244,9 . 10^{-12}	995,5 . 10^{-12}	233,7 . 10^{-12}

Die Zunahme h/s des Widerstandes durch gleiche Kräfte ist also der Reihe nach grösser bei Stahl, Eisen, Messing; dieselbe ist wiederum

¹⁾ Mousson, Neue Schweizer. Zeitschr. 14, 33, 1855. — ²⁾ de Marchi, N. Cimento [3] 9, 31, 50, 1881; Beibl. 5, 680. — ³⁾ H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. 25, 451, 1876; 26, 401, 1877; Beibl. 2, 44.

nicht allein von der Gestaltsänderung bedingt; der der Structuränderung entsprechende Antheil ist aber bei Messing sehr klein¹⁾. Bei Stahl und Eisen konnte die Magnetisirung der Drähte durch den hindurchgeleiteten Strom von ganz wesentlichem Einfluss sein.

Weitere Versuche von Tomlinson nach derselben Methode ergaben 572 die Werthe der folgenden Tabelle, in der die Columnne $\Delta r/r$ die Zunahme des Widerstandes bei der Belastung des Quadratcentimeters durch 1 gr, b die Zunahme, welche durch ein Gewicht erzeugt werden würde, welches die Länge des Drahtes verdoppelte, endlich c die entsprechende Aenderung des specifischen Widerstandes bezeichnet.

Namen	$10^{12} \Delta r/r$	b	c
Eisen	2111	4,180	2,618
Platin	2285	3,404	2,252
Zink	4406	3,379	2,113
Zinn	10546	2,920	1,630
Blei	17310	2,885	1,613
Silber	4272	3,851	1,531
Kupfer	2310	2,713	1,005
Kohle	9248	2,480	0,980
Platinsilber . . .	2346	2,464	0,624
Neusilber	1523	2,018	0,226
Aluminium	1896	1,276	— 0,262
Nickel	— 3216	— 6,994	— 8,860
Kobalt	— 242,3	—	— 1,986
Kobalt (angel.) . .	— 386,8	—	— 2,203
Magnesium	+ 1841	—	+ 0,719
Platiniridium . . .	+ 3049	—	+ 4,486 ²⁾

Der Widerstand von Nickel und Kobalt vermindert sich also im Gegensatze zu dem Verhalten der übrigen Metalle durch mässige temporäre Dehnung, ungeachtet der dem entgegen wirkenden Dimensionsänderungen.

Der Widerstand von Magnesium wächst temporär durch temporären Zug ein wenig, doch mehr in Folge der Gestaltsänderung, so dass der specifische Widerstand selbst dabei abnimmt.

Platiniridiumlegirung vermehrt ihren Widerstand durch temporäre Dehnung viel stärker, als ihre Componenten. Diese Vermehrung ist grösser, als bei irgend einem anderen Metall und nicht allein durch die Gestaltsänderung erklärbar.

¹⁾ Analoge Resultate von Chwolson, Mém. de St. Petersb. 11, 551, 1881; Beibl. 6, 389 und Gerosa, N. Cimento 14, 222; 15, 33, 1883; Beibl. 8, 650. —

²⁾ Die letzten vier Zahlenreihen s. H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. 37, 386, 1885; 39, 503, 1886; Beibl. 10, 114, 414.

Legirung von Platinsilber, Neusilber¹⁾ und Messing vermehren im Gegentheil ihren Widerstand viel weniger, als die Componenten.

Die Widerstandsänderung steigt zuerst schneller als die Belastung bis zu einer bestimmten Grenze, von der an das Verhältniss des temporären Zuwachses des Widerstandes zur Belastung abnimmt und zuletzt seinen früheren Werth erreicht.

Bei Drähten, die ihre Structur durch die Dehnung gar nicht ändern, z. B. ganz weichen, vorher ausgeglühten Silberdrähten, werden die Widerstände nur im Verhältniss ihrer Gestaltsänderung beeinflusst¹⁾. Bei auf 100° erhitzten Kupferdrähten sollen die Aenderungen nahezu den dehnenden Gewichten proportional sein²⁾.

- 573 Durch permanente Dehnung wird der totale Widerstand der meisten Metalle permanent vermehrt, nur bei Nickel bis zu einer gewissen Grenze vermindert, über welche hinaus eine Zunahme des Widerstandes eintritt.

Mit der Zeit erlangen gedehnte Drähte ihre frühere Leitfähigkeit zum Theil wieder; namentlich Neusilber; Platinsilber zeigt dies am wenigsten. Zugleich erlangen die Körper wieder mehr longitudinale und Torsionselasticität.

- 574 Eine Dehnung normal zur Stromesrichtung erzeugt in verschiedenen Metallen die entgegengesetzte Wirkung, wie die Dehnung in der Richtung des Stromes.

Bei Zinn und Zink erscheint die Aenderung des Widerstandes hierbei viel grösser, als bei der longitudinalen Dehnung; auch die Zeitdauer der transversalen Dehnung hat einen grossen Einfluss.

- 575 Bei der Torsion ändert sich der Widerstand und die Richtung der Ströme in den tordirten Körpern. Wird nach W. Thomson³⁾ in eine horizontal befestigte Messingröhre ein Eisendraht gebracht, vor seinem einen Ende ein Magnetspiegel aufgehängt und durch die Röhre ein Strom geleitet, so zeigt die Ablenkung des Spiegels bei der Torsion

¹⁾ Mac Gregor, Silliman's J. [3] 11, 224, 1876; Proc. Edinb. R. Soc. 1875/76, p. 79; Beibl. 1, 292. — ²⁾ Meik und Murray, ibid. — Nach Pine (s. Proc. Amer. Acad. 11, 303, 1876) soll der Widerstand eines Neusilberdrahtes beim Dehnen nahe ungeändert bleiben. — Nach Angelini (Riv. Scient. Industr. 16, 241, 1884; Beibl. 9, 130) soll bei steigender Belastung der Widerstand eines Argentandrahtes erst proportional derselben, dann mehrere Male sprunghaft sich ändern. Die Versuche wären zu wiederholen. — Weitere Versuche über den Einfluss der Dehnung auf den Widerstand mit frischen Drähten, die sich also bei der Dehnung noch dauernd ändern, vergl. Götz und Kurz, Rep. de Phys. 20, 709, 1884; 21, 87, 683, 1885; Beibl. 9, 172, 525; 10, 364. — ³⁾ W. Thomson, Nature 17, 180, 1878; Beibl. 2, 606. Bestätigt von Witkowski, Proc. Roy. Soc. Edinb. Febr. 21, 1881; Nature 23, 475; Beibl. 5, 688. Vergl. die Berechnungen von Elie, §. 385.

der Röhre eine Magnetisirung des Drahtes an. Bei Rechtsdrehung der Röhre wird das Eintrittsende des Stromes in derselben ein wahrer Nordpol. Wird in die Röhre ein Magnetspiegel gehängt, so wendet er entsprechend der Eintrittsstelle des Stromes bei der Rechtsdrehung der Röhre seinen wahren Nordpol zu. Der Widerstand ist also am grössten in der Richtung der grössten Dehnung, am kleinsten in der der grössten Contraction der Metalle. — Bei Wiederholung dieser Versuche wäre besonders auf die Aenderung der Lage der Röhre zu achten.

Beim Ziehen von Drähten ändert sich der Widerstand verschieden. 576
Je dünner die gezogenen Drähte sind, desto grösser wird, nach Mousson, ihr Widerstand beim Eisen, desto kleiner beim Kupfer. Er ändert sich bei Eisendrähten von 0,6668 bis 1,9158 mm Dicke von 1,7329 bis 1,6738; bei Kupferdrähten von 0,6370 bis 1,8673 mm Dicke von 0,2982 bis 0,3118.

Aufwickeln vermehrt nach Mousson (l. c.) den Widerstand von Eisen- und Kupferdraht, Abwickeln vermindert ihn.

Nach Hopps¹⁾ nimmt durch das Aufwickeln der Widerstand ab und beim Abwickeln zu bei Blei, Kupfer, Neusilber, Aluminium, Magnesium, auch bei den ersten Wickelungen bei weichem Eisen. Bei Zink vermehrt sich zuerst der Widerstand beim Aufwickeln und vermindert sich beim Abwickeln.

Es ist hiernach zu erwarten, dass cyclische Deformationen von 577 Körpern, bei denen sie endlich in ihre erste Lage zurückgeführt werden, auch von entsprechenden Widerstandsänderungen begleitet sein müssen. Hierbei treten ganz dieselben Nachwirkungen ein, wie bei den Gestaltsänderungen.

Wird nach O. Schumann²⁾ z. B. eine aus weichem Nickeldraht gewundene Spirale aus der Nulllage um eine bestimmte Länge $l_1 = 6,9$ cm, dann auf $l_2 = 13,8$ cm ausgezogen und wieder rückwärts durch 6,9 cm Auszug auf die ursprüngliche Lage gebracht, so beträgt der jedesmalige Widerstand:

$l =$	0	6,9	6,9	0
	28	33,9	34,6	28,1

Der Widerstand ist also in der Nulllage vor und nach dem Ausziehen der gleiche, im Maximum für die Dehnung 6,9 cm, beim Rückgang grösser, als beim Vorgang. Tritt eine bleibende Formänderung der Spirale ein, so sind die Widerstandsänderungen kleiner, als ohne dieselbe.

Wird die Spirale magnetisirt, so ist ihr Verhalten nicht geändert. Die Wirkung ist also direct auf das mechanische Verhalten der Drähte zurückzuführen.

¹⁾ Hopps, Phil. Mag. [5] 18, 433, 1886; Beibl. 9, 171. — ²⁾ O. Schumann, Wied. Ann. 38, 256, 1889.

Flüssige Metalle. Beim Schmelzen der Metalle und Legierungen ändert sich ihre Leitfähigkeit im einen oder anderen Sinne.

Nach Matthiessen¹⁾ nimmt die Leitfähigkeit des Natriums (Schmelzpunkt 95,4 bis 96,1) beim Schmelzen plötzlich ab, ebenso beim Kalium (Schmelzpunkt 46,8 bis 56,8), indess allmählicher. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur entspricht den Gleichungen:

$$\begin{array}{ll} \text{Natrium von } 0 - 95,4^\circ & 40,52 - 0,1459t + 0,000158t^2 \\ & 96,1 - 120^\circ \quad 23,38 - 0,07222t = (100 - 0,3089t) \times 4,28 \\ \text{Kalium von } 0 - 46,8^\circ & 22,62 - 0,0920t + 0,000263t^2 \\ & 56,8 - 100^\circ \quad 13,35 - 0,03393t = (100 - 0,2542t) + 7,49. \end{array}$$

Beim Kalium ändert sich die Leitfähigkeit nach dem Schmelzen viel langsamer, beim Natrium etwas langsamer als vor dem Schmelzen, analog.

578 Zinn (Schmelzpunkt 224°), in einer Glasspirale in einem Stearinbade erhitzt, zeigt nach Siemens²⁾ eine allmähliche Zunahme des Widerstandes bis zu seinem Schmelzpunkte, bei dem Schmelzen eine sprunghafte Erhöhung desselben, wie Kalium und Natrium, und bei zunehmender Erwärmung eine allmähliche Abnahme des Wachsens des Widerstandes.

So betrug unter Anderem der relative Widerstand R des Zinns bei der Temperatur t und der Coefficient α seiner Aenderung bei der Temperaturänderung um 1° C.:

$t =$	0°	66,5	99,5	183	219,6	226	249	280
$R =$	100	130,9	147,7	193,1	216,1	457,6	468,9	477,1
$\alpha =$	0,379	0,413	0,444	0,514	30,77	0,404	0,216	—

Die spezifische Leitungsfähigkeit des Zinns gegen die des Quecksilbers $= 1$ war bei 0° gleich 9,1.

Geschmolzenes Blei verhält sich nach Matthiessen³⁾ ebenso wie Zinn. — Die Leitfähigkeit des geschmolzenen Wismuths nimmt ebenfalls mit der Temperaturerniedrigung zu; beim Erstarren vermindert sie sich plötzlich, wie Matteucci⁴⁾ und Matthiessen gefunden, und nimmt beim Erkalten der erstarrten Masse wieder zu. Werden dem geschmolzenen Wismuth Spuren Zinn oder Blei zugesetzt, so nimmt, wie bei den festen Metallen, nach Matthiessen (l. c.), erst die Leitfähigkeit ab, dann aber zu.

579 Die plötzliche Abnahme der Leitfähigkeit beim Schmelzen zeigt sich indess nicht bei allen Metallen, wie Lucien de la Rive⁵⁾ mittelst

¹⁾ Matthiessen, Pogg. Ann. 100, 188, 1857. — ²⁾ W. Siemens, Pogg. Ann. 113, 99, 1861. — ³⁾ Matthiessen, Pogg. Ann. 116, 379, 1862. — ⁴⁾ Matteucci, Compt. rend. 46, 541, 954, 1853. — ⁵⁾ L. de la Rive, Compt. rend. 57, 698, 1863; Archives Nouv. Sér. 18, 362.

der Methode von W. Thomson gezeigt hat. Die geschmolzenen Metalle befanden sich in Porcellanröhren von 25 cm Länge und 5 mm innerem Durchmesser, deren Enden in cylindrischen Bechern von 2 cm Durchmesser und 4 cm Höhe endeten. Die Röhren wurden durch Dämpfe von siedendem Quecksilber, Schwefel und Cadmium auf 358, 440, 860° erhitzt. Mit dem Widerstande der geschmolzenen Metalle wurde der eines Drahtes verglichen, auf welchem zwei, auf einer Theilung verschiebbare Platinschneiden schleiften. Zu den übrigen Verbindungen dienten Rollen von Neusilberdraht, deren Widerstände zwischen den Verhältnisszahlen 1 und 50 normirt werden konnten.

Ist die Leitfähigkeit von reinem Quecksilber bei 21° gleich 1, so ist bei der Temperatur t die Leitfähigkeit von:

	Schmelzpunkt	$t = 358$	$t = 440$	$t = 860$	beim Schmelzpunkt	
					fest	flüssig
Zinn	224°	1,88	—	1,42	4,4	2,0
Wismuth	285	0,70	—	0,596	0,43	0,73
Zink	450	—	2,58	—	5,2	2,6
Blei	335	0,958	—	0,771	1,9	1,0
Cadmium	500	—	2,62	—	5,0	2,8
Antimon	440	—	—	0,783	0,59	0,84

Die Leitfähigkeit nimmt also beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand bei Zinn, Zink, Blei, Cadmium Natrium plötzlich, beim Kalium, welches vor dem Schmelzen weich wird, sehr schnell ab, bei Wismuth und Antimon zu. Bei geschmolzenen Metallen vermindert sich die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur.

C. L. Weber¹⁾ findet den Sprung der Leitfähigkeit beim Schmelzen für Zinn und Blei ebenfalls etwa gleich 50 Proc., für festes und flüssiges Wismuth ist derselbe grösser, die Widerstände verhalten sich wie 2,9 : 1,35, während sich aus den Zahlen von de la Rive 2,9 : 1,9 ergibt.

Nach Vicentini und Omodei²⁾ ist der specifische Widerstand ρ 580 der geschmolzenen Metalle beim Schmelzpunkte τ und der Temperaturcoefficient k desselben zwischen τ und 300°:

¹⁾ C. L. Weber, Wied. Ann. 34, 576, 1888. — ²⁾ Vicentini und Omodei, Atti della R. Accad. di Torino, p. 25, 1889; Beibl. 14, 177. Die Annahme, dass die Werthe ρ in einem einfachen Verhältnisse zu den Atomgewichten P ständen, ρ/P für Wismuth und Antimon, welche sich beim Schmelzen zusammenziehen, doppelt so gross wäre, wie für die anderen Metalle, dürfte noch weiter zu prüfen sein.

	Sn	Bi	Tl	Cd	Pb	Na	K	Zn	Sb
τ	226,1	271	294	318	325	—	—	—	—
$10^3 \rho$	404,4	1032	585	256	720,5	88	133	252	770
$10^5 k$	59	41	35	13	52	—	—	—	—

581 Die Widerstände von Zinnbleilegirungen steigen beim Schmelzen an, meist erst plötzlich, dann noch weiter ziemlich schnell bis zum völligen Schmelzen. Nur bei der Legierung Pb_2Sn_7 mit 33 Proc. Blei-gehalt tritt eine einmalige plötzliche Steigerung ein, wie bei einfachen Metallen, so dass diese, statt der gewöhnlich angegebenen PbSn_2 eine feste Verbindung zu sein scheint. Die gesamte Widerstandsänderung beträgt, wie nach L. de la Rive bei Zinn und bei Blei 50 Proc., so auch nach C. L. Weber (l. c.) für die Zinnbleilegirungen mit 33,5 und 40,3 Proc. Blei ebenso viel, für die mit 10, 21, 50, 60 Proc. Blei 55 Proc. Bei der Zinnbleilegierung zeigt sich durch ihre Volumenänderung bei 150° eine moleculare Umlagerung¹⁾; eine solche tritt auch bei dem Widerstand hervor, indess nicht bestimmt bei 150° .

582 Das Verhalten der Zinn-Wismuthlegierungen ist unregelmässiger, was schon deshalb zu erwarten ist, weil der Widerstand (und das Volumen) des Wismuths beim Schmelzen abnimmt, der des Zinns (und das Volumen) zunimmt. Legierungen mit geringerem Wismuthgehalt (9,5 bis 12,5 Proc.) haben einen gleichen Schmelzpunkt von etwa 220 bis 210° , die Widerstandsänderung beim Schmelzen beträgt etwa so viel wie beim Zinn. Die Legierungen mit höherem Gehalt haben einen gemeinsamen constanten Schmelzpunkt von 140° , bei denen von 25 bis 50 Proc. vermindert sich beim Schmelzen der Widerstand sprungweise um einen geringen Betrag, worauf bis zur Beendigung des Schmelzprocesses andauernde Vermehrung eintritt. Bei den Legierungen von 60 bis 90 Proc. vermindert sich von 140° an der Widerstand andauernd bis zur vollendeten Schmelzung. Die geringste Aenderung erleidet die Legierung mit 54,5 Proc. Bi beim Schmelzen, was auf eine feste, auch von Mazzotto angenommene Verbindung Bi_3Sn_4 mit 57 Proc. Bi hindeuten würde.

Beim Erkalten ist indess die Widerstandscurve für die Legierung mit 54,5 Proc. Bi nicht der beim Erwärmen congruent; der Widerstand nimmt erst stark ab, dann etwa halb so stark zu.

Unterhalb des Schmelzpunktes zeigt bei den Zinn-Wismuthlegierungen beim Erkalten eine schwache Steigerung und darauf entsprechende Abnahme des Widerstandes noch einmal eine moleculare Umlagerung an, welche indess allmählich eintritt und von der Art des Erkaltes abhängt.

Die Temperaturcoefficienten sind für die flüssigen Legierungen 0,0005 bis 0,000, für die festen 0,002 bis 0,04. Die molecularen Umlagerungen haben wenig Einfluss.

¹⁾ Mazzotto, Rend. R. Ist. Lomb. 1, 1886; Beibl. 11, 231.

Das Rose'sche (48,9 Thle. Bi, 23,55 Sn, 27,54 Pb), das Lipo- 583
witz'sche (49,98 Bi, 12,76 Sn, 26,88 Pb, 10,38 Cd) und Wood'sche
Metall (55,74 Bi, 13,73 Sn, 13,73 Pb, 16,80 Cd), welche sich durch
ihre niedrigen Schmelzpunkte auszeichnen, ändern ihren Widerstand
im flüssigen Zustande beim Abkühlen nur sehr wenig, die Temperatur-
coëfficienten sind für die ersten beiden 0,0007 und 0,0505. Beim Er-
starren nimmt der Widerstand bezw. um 20 und 54 Proc. ab, dann
verändert sich beim Abkühlen der Widerstand regelmässig, darauf nimmt
bei 20 bis 30° wiederum plötzlich der Widerstand ab, namentlich bei
den zwei letztgenannten Metallen, aber weniger als beim Erstarren.
Beim Erwärmen zeigt sich diese letztere Unregelmässigkeit nicht, der
den Schmelzpunkt charakterisirende Sprung tritt bei einer höheren
Temperatur ein, als beim Abkühlen. Ein Parallelismus mit den Volum-
veränderungen zeigt sich nicht. Beim Wood'schen Metall nimmt bereits
vor dem Erstarren der Widerstand ziemlich schnell bis zum eigent-
lichen Erstarrungspunkte, 69°, und dann plötzlich ab; was auch beim
Erwärmen umgekehrt hervortritt, wenn auch weniger scharf ausgeprägt¹⁾.
Es dürfte also nur ein Theil der Legirung hierbei zuerst erstarren,
bezw. schmelzen, und sich in der Schmelze der übrige Theil der Sub-
stanz auflösen²⁾.

Zusatz kleiner Mengen einzelner Metalle zu grösseren Mengen eines 584
anderen geschmolzenen Metalles giebt abweichende Resultate.

So bewirkt nach Matthiessen und Vogt³⁾ ein Zusatz kleiner Mengen
Blei oder Wismuth zu geschmolzenem Zinn, kleiner Mengen Wismuth
zu geschmolzenem Blei eine Abnahme der Leitfähigkeit. Die Leitfähig-
keit von geschmolzenem Blei wächst bei Zusatz von Spuren von Zinn. Ein
Zusatz von Spuren von Zinn oder Blei vermindert. ein Zusatz grösserer
Mengen erhöht dagegen die Leitfähigkeit des geschmolzenen Wismuths.

Diese Erfahrungen sind ganz analog den an den festen Metalllegi-
rungen erhaltenen Resultaten; und in der That dürfte auch bei flüssigen
Metallgemischen die Leitfähigkeit nicht die gleiche sein, wie wenn die
flüssigen Metalle ungemischt neben einander lägen. Jedenfalls dürfen
wir sie als Gemische wirklicher chemischer Verbindungen der Metalle,
welche eine besondere Leitfähigkeit besitzen, mit einem Ueberschuss des
einen oder anderen Metalls ansehen, und es ist dann zunächst die Leit-
fähigkeit aus dem Verhältniss der Menge jener Verbindungen zu der
des überschüssigen Metalles zu berechnen⁴⁾.

Bei Quecksilber zeigen sich ähnliche Resultate wie beim 585
Schmelzen anderer Metalle. Sein Widerstand im flüssigen Zustande ist
grösser als im festen.

¹⁾ C. L. Weber, Wied. Ann. 27, 145, 1876. — ²⁾ Vergl. die Theorie der
Schmelzpunkte der Legirungen von E. Wiedemann, Wied. Ann. 3, 327, 1878. —
³⁾ Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. 116, 379, 1862. — ⁴⁾ Vergl. auch Rob.
Sabine, Phil. Mag. [4] 23, 457, 1862.

Nach Messung von Widerständen des Quecksilbers, welches in U-förmigen, an den Enden erweiterten Röhren von etwa 180 mm Länge und 1 mm Durchmesser in einem Bade von Kohlensäure und Aether bis auf $-55,3^{\circ}$ abgekühlt wird, unter Anwendung der Wheatstone'schen Methode, nimmt nach C. L. Weber¹⁾ der Widerstand beim Schmelzen (bei $-39,4^{\circ}$) auf einen viermal so grossen Werth zu. Der spezifische Widerstand des festen Quecksilbers gegen den des flüssigen bei 0° gleich Eins ist auf 0° berechnet, ist im Mittel 0,2826, das spezifische Leitvermögen $\lambda = 3,572$. — Nach Cailletet und Bouty²⁾, welche ein Spiralrohr voll Quecksilber durch verdunstendes Methylchlorür oder Aethylen abkühlten, ergibt sich nach derselben Methode der spezifische Widerstand des festen Quecksilbers für 0° berechnet, gleich 2,668. Der Temperaturcoefficient für den Widerstand des festen Quecksilbers ist im Mittel $+0,00433$, nach Cailletet und Bouty 0,00407. Der Widerstand nimmt also mit der Temperaturerhöhung etwa in gleichem Maasse, wie bei den anderen Metallen, zu³⁾.

586 Die Leitfähigkeit des flüssigen Quecksilbers bei verschiedenen Temperaturen ist wegen seiner Anwendung zu Normalwiderständen sehr gründlich untersucht worden. Setzt man die Leitfähigkeit bei 0° gleich 100, so ist sie bei t° nach

Matthiessen und v. Bose	$\lambda_t = 100 - 0,07443t + 0,00008263t^2$
Müller (l. c. §. 522) . . .	$\lambda_t = 100 - 0,118t$
E. Becquerel (l. c. §. 522)	$\lambda_t = 100 - 0,104t$
W. Siemens ⁴⁾	$\lambda_t = 100 - 0,0985t$
Schröder van der Kolk ⁵⁾	$\lambda_t = 100 - 0,086t$

Während also die übrigen Beobachter gefunden haben, dass die Leitfähigkeit des Quecksilbers der Temperatur proportional zunimmt, finden Matthiessen und van Bose eine kleine Abweichung von diesem Verhalten.

¹⁾ C. L. Weber, Wied. Ann. 25, 245, 1885. — ²⁾ Cailletet u. Bouty, Compt. rend. 100, 1188, 1888; Beibl. 9, 673. — ³⁾ Grunmach (Wied. Ann. 35, 764, 1888) hat die Leitfähigkeit nach dem Erstarren des Quecksilbers in Spiralröhren, welche nach dem Evacuiren durch Einfliessen von Quecksilber durch eine eng ausgezogene Spitze gefüllt und mit dicken Kupferdrahtelektroden versehen waren, nur etwa 1,5-, später 2,5 mal (Grunmach, Wied. Ann. 37, 508) so gross, als vor demselben gefunden. Der Grund hiervon könnte nach C. L. Weber in Rissen liegen, die beim Erstarren, namentlich in spiralförmigen Röhren, im Quecksilber entstehen und die wirkliche Leitfähigkeit herabdrücken (C. L. Weber, Wied. Ann. 36, 587, 1889). Wenn Grunmach bei weiterer Abkühlung des Quecksilbers bis auf -90° , entgegen dem Verhalten der übrigen Metalle, eine Abnahme des Temperaturcoefficienten α des Widerstandes desselben (zwischen -40° und -50° 0,0226, zwischen -80° und -90° 0,0337) beobachtet, so hat dies zum Theil seinen Grund darin, dass er nicht wie üblich $\alpha = dW_t/dt \cdot 1/W_t$, sondern gleich $dW_t/dt \cdot 1/W_0$ setzt, wo W_t der Widerstand bei t° , W_0 der bei 0° ist. Vergl. eine weitere Polemik C. L. Weber, Wied. Ann. 38, 227 bis 230, 1889. — ⁴⁾ Werner Siemens, Pogg. Ann. 113, 104, 1861. — ⁵⁾ Schröder van der Kolk, Pogg. Ann. 110, 471, 1860.

Die Bestimmungen von Siemens geschahen mittelst der Wheatstone'schen Drahtcombination. Das Quecksilber befand sich in zwei Spiralröhren von Glas, welche in Gefässen voll Wasser lagen, deren eines durch langsam hineingeleiteten Dampf erwärmt wurde.

Schröder van der Kolk verglich nach der §. 440 beschriebenen Methode den Widerstand von U-förmigen, mit Quecksilber gefüllten Barometerröhren, zu denen die Leitung durch Eisendrähte vermittelt war, mit dem Widerstande vielfach gebogener, mit Quecksilber gefüllter Röhren, die in einem Wasserbade erhitzt wurden. Durch Vergleichung der Widerstände zweier verschieden langer Röhren konnte die Aenderung der Widerstände des Quecksilbers allein mit der Temperatur gemessen werden.

Mittelst der Methode von Bosscha findet Rinck ¹⁾ an sieben nahezu 1 m langen W-förmigen Röhren, deren Enden in 3 cm weiten Bechern befestigt waren und die unter der Luftpumpe mit Quecksilber gefüllt waren, als die eine Röhre in schmelzendes Eis, die andere in Dampf von siedendem Wasser eintauchte, den mittleren Aenderungscoefficienten des Widerstandes zwischen 0 und 100° für einen Grad 0,000989. Die Siemens'schen Beobachtungen geben nach Rinck für den Widerstand die Formel

$$R_t = R_0 (1 + 929 \cdot 10^{-6} t + 6 \cdot 10^{-7} t^2).$$

Bei 15° ist die Correction pro Grad 0,00094.

Nach R. Lenz ²⁾ ändert sich der Widerstandscoefficient des Quecksilbers in U-förmigen Röhren von etwa 6 bis 6,4 Ohm Widerstand, welche durch Wasserdämpfe unter verschiedenem Druck auf 50°, 75°, 100° bez. durch Eis oder ein Wasserbad auf 0 und 25° erhalten werden, nach Bestimmungen mittelst der Wheatstone'schen Methode nach der Formel:

$$R_t = R_0 (1 + 85\,771 \cdot 10^{-8} t + 89\,677 \cdot 10^{-11}).$$

Bei 100° ist also der Widerstand um 9,5 Proc. grösser als bei 0°. Zwischen 0° und 25° wird:

$$R_t = R_0 (1 + 8798 \cdot 10^{-7} t).$$

Lord Rayleigh ³⁾ findet zwischen 0° und 13° den Coefficienten zwischen 857 bis 870 · 10⁻⁶, im Mittel zu 861 · 10⁻⁶, während er nach R. Lenz 860 · 10⁻⁶ wird. Die Differenz ist also nur 0,01 Proc.

Grimaldi ⁴⁾ findet den relativen Widerstand R des reinen Quecksilbers bei folgenden Temperaturen t :

¹⁾ Rinck, Verslag en Mededel. d. Kon. Akad. van Wetensch. Afd. Naturk. [2] 11, 1, 1877; Beibl. 2, 273; s. ebendasselbst eine Kritik der früheren Bestimmungen des Widerstandes von mit Quecksilber gefüllten Röhren. — ²⁾ R. Lenz und Restzoff, Elektrometrologische Studien II, St. Petersburg 1884, 42 S.; Beibl. 8, 593. — ³⁾ Lord Rayleigh, Phil. Trans. [2] 1882, p. 665; Beibl. 7, 122. — ⁴⁾ Grimaldi, Rend. R. Accad. dei Lincei [4] 1887; Beibl. 12, 60.

t	0	25	50	75	100	125	150
R	1	1,0235	1,0475	1,0723	1,0982	1,1245	1,1523
			t	175	200	225	
			R	1,1808	1,2083	1,2393	

Nach Vicentini und Omodei (l. c. §. 580) ist der Widerstand des Quecksilbers zwischen 0 und 350° durch die Formel gegeben:

$$\varrho = 1 + 898,9 \cdot 10^{-6} t + 669 \cdot 10^{-9} t^2 + 101,8 \cdot 10^{-11} t^3.$$

588 Wird Quecksilber in einer 1,2 m langen Thermometerröhre mit Platinelektroden an ihren erweiterten Enden in einem Piezometer einem Druck von 60 Atmosphären ausgesetzt, so nimmt nach Lenz¹⁾ der Widerstand nahe proportional der Druckzunahme, für je eine Atmosphäre um 0,02 Proc. ab.

Nach Barus²⁾ beträgt bei Drucken bis zu 400 Atmosphären die Abnahme des specifischen Widerstandes $-\delta R/R = 30 \cdot 10^6 \delta P$, wo δP das Increment des Druckes ist. Da nach Grassi die Volumverminderung $-\delta v/v = 3 \cdot 10^6 \delta P$ ist, so ist $\delta R/R = 10 \delta v/v$. — Da ferner bei Temperaturänderungen δT die relative Aenderung des Widerstandes $\delta R'/R' = 800 \cdot 10^6 \delta T$ und die relative Volumverminderung $\delta v/v = 180 \cdot 10^{-6} \delta T$ ist, so folgt auch $\delta R'/R' = 4,4 \delta v/v$.

589 Analog den früher angeführten Versuchen kann auch die Leitfähigkeit des Quecksilbers durch sehr kleine Beimengungen anderer Metalle geändert werden. Aus dem Verhältniss der relativen Volumina des Quecksilbers und des zugesetzten Metalles berechnen Matthiessen und Voigt³⁾ die Leitfähigkeiten λ beim Zusatz von n Proc. der verschiedenen Metalle ($\text{Ag} = 100$, $\text{Hg} = 10,910$).

	n	λ beob.	λ ber.
Wismuth . . .	0,05 bis 1,0	10,932 bis 11,199	10,908 bis 10,868
Blei	0,01 „ 4,0	10,918 „ 11,837	10,915 „ 12,809
Zinn	0,01 „ 4,0	10,929 „ 13,167	10,922 „ 15,595
Zink	0,01 „ 4,0	10,929 „ 14,658	10,943 „ 23,133
Gold	0,01 „ 1,0	10,917 „ 11,571	10,944 „ 14,270
Silber	0,01 „ 1,0	10,919 „ 11,566	10,991 „ 18,876

Bei diesen Versuchen befand sich das Quecksilber in einem horizontalen Capillarrohr mit beiderseits angeschmolzenen weiteren verticalen Glasröhren. In diese tauchten die amalgamirten Kupferelektroden bis an die Oeffnungen des Capillarrohres. Die Amalgame wurden in dem Rohre selbst durch Zusatz gewogener Mengen Metall zu dem Quecksilber

¹⁾ Lenz, Einfluss des Druckes auf den Leitungswiderstand des Quecksilbers. Stuttgart 1882, 13 S.; Beibl. 6, 802. — ²⁾ Barus, Sillim. J. [3] 40, 219, 1890; Beibl. 14, 1126. — ³⁾ Matthiessen u. Voigt, Pogg. Ann. 116, 369, 1862; s. auch Matthiessen, Pogg. Ann. 114, 318, 1861.

unter beständigem Hin- und Herbewegen des Rohres bereitet, da beim Eingiessen der fertigen Amalgame in dasselbe keine constanten Resultate erhalten wurden.

Die Leitfähigkeit des Quecksilbers nimmt also bei Zusatz kleiner Mengen von Metall zu, wie dies zuerst Siemens¹⁾ festgestellt hat, selbst wenn diese Metalle schlechter leiten (z. B. Wismuth). Dabei ist die Leitfähigkeit bei Zusatz sehr geringer Mengen von Zink, Gold, Silber kleiner, von Wismuth, Blei, Zinn grösser, als die Berechnung aus dem Volumverhältniss der gemischten Stoffe ergiebt. Bei Zusatz grösserer Mengen wird in letzterem Falle die beobachtete Leitfähigkeit ebenfalls kleiner, als die berechnete.

Indess sind nach Michaelis²⁾ bis zu Gehalten von 2,3 Proc. die Leit- 590
fähigkeiten nahezu denen gleich, welche als Mittelwerthe derjenigen der gemischten Volumina der Metalle Quecksilber mit Zn, Sn, Pb, Cd, Bi, Au, Ag, Cu anzusehen sind.

Bei weiterem Zusatz der Metalle steigt dann die Leitfähigkeit der Amalgame weiter, auch bei Zusatz von Wismuth, wo bei über 1 bis 2 Proc. Gehalt nach Matthiessen die Leitfähigkeit wieder abnehmen sollte. Indess sind dann die Amalgame meist nicht mehr homogen. Die aus der obigen Annahme berechneten Leitfähigkeiten der im Quecksilber gelösten Metalle (3,345 bis 9,88) variiren in engeren Intervallen und sind kleiner, als die wirklichen der reinen Metalle (0,724 bis 57,751). Nur die Wismuthamalgame machen eine Ausnahme, da sie besser leiten, als Quecksilber, welches wiederum besser leitet, als Wismuth. Möglicherweise ist die Leitfähigkeit des Wismuths wegen seiner Structur zu klein gefunden.

Sehr sorgfältige Versuche über den Einfluss etwaiger Unreinheiten 591
im Quecksilber auf seinen Widerstand sind von R. Lenz³⁾ angestellt worden. Wegen der Wichtigkeit, welche sie für die Herstellung von Normaleinheiten haben, geben wir sie hier etwas ausführlicher.

Die Widerstände wurden mit allen Vorsichtsmaassregeln nach der Brückenmethode ausgeführt.

Die Quecksilberröhren von 0,7 qcm innerem Querschnitt und etwa 13,5 Q.-E. Widerstand waren mittelst Korke in seitlich tubulirte Glasflaschen eingesetzt. In dieselben waren an aufgeschliffenen Messingdeckeln hängende, unten gegen die Tubuli umgebogene Kupferstäbe von 10 mm Dicke und 5 cm Länge eingesenkt, deren gegen die Tubuli gekehrte Seite mit einem Platinblech bedeckt war. Sonst waren sie überall mit Asphaltlack überzogen. Die verschiedene Stellung der Elektroden

¹⁾ Werner Siemens, Pogg. Ann. 110, 20, 1860; 113, 96, 1861. —

²⁾ C. Michaelis, Dissertation. Berlin 1883. Beibl. 9, 267. — ³⁾ R. Lenz und Restzoff, Elektrometrologische Studien I, St. Petersburg. 1883, 64 S.; Beibl. 8, 39.

bei Drehung des Deckels hatte keinen Einfluss. Die Röhren lagen in Schnee. Der den Widerstand der Quecksilberröhren äquilibrirnde Kupferdraht bildete eine doppelte, in Schnee liegende Spirale. Die Länge des Drahtes war so gewählt, dass eine Erwärmung desselben durch den hindurchgeleiteten Strom gleiche Aenderungen des Widerstandes, wie in den Quecksilberröhren, hervorrief.

Die Röhren wurden gefüllt, indem in die eine Flasche bis über die Oeffnung, in die andere nicht ganz bis an die Oeffnung der Röhren Quecksilber gegossen und dann durch eine Saugpumpe von ersterer zu letzterer hinübergesogen wurde. Die Röhren waren mit einer kochenden Lösung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, mit Salpetersäure, Ammoniak, Wasser und Alkohol gewaschen und mit trockener, durch Watte filtrirter Luft getrocknet. Später wurden die Röhren nur mit Alkohol ausgespült und getrocknet. Sie blieben vor den Versuchen mindestens eine Stunde in Schnee. Die Beobachtungen am Rheostaten weichen vom Mittel um nicht mehr als 0,0009 Q.-E., also 0,007 Proc. ab. Für jede Quecksilberprobe wurden zwei Beobachtungsreihen mit verschiedenen Füllungen ausgeführt. Aus allen Versuchen ergibt sich, dass das Quecksilber bei verschiedenen Reinigungsarten fast genau denselben Widerstand hat, wenn es sorgfältig gereinigt und luftfrei ist. Die Unterschiede betragen nur etwa 0,01 Proc. Die Proben waren: 1) Quecksilber durch Salpetersäure, Waschen mit Alkohol gereinigt, Kochen im Vacuum, Aufbewahren im Vacuum; 2) ebenso ohne Kochen; 3) Quecksilber ebenso, im Weinhold'schen Apparat destillirt; 4) dasselbe, einige Zeit in offener Schale erhitzt, bis sich Oxyd bildet, durch einen Papiertrichter mit kleiner Oeffnung filtrirt; 5) Quecksilber, zwei Monate mit KHSO_4 digerirt und geschüttelt, mit Wasser und Alkohol geschüttelt, im Vacuum destillirt; 6) ebenso, im Vacuum über Schwefelsäure schwach erwärmt; 7) Rest von der Destillation ad 5); 8) Quecksilber mit Eisenchlorid gereinigt, gewaschen, im Vacuum destillirt; 9) Rest der Destillation ad 8); 10) Quecksilber in der Weinhold'schen Pumpe destillirt, in salpetersaures Salz verwandelt; letzteres in Salpetersäure und Wasser gelöst, mittelst einer bis auf ihr Ende mit einer Glasröhre bedeckten Platindrahtelektrode in einem conischen Glase, bis auf dessen Boden sie reichte, elektrolysirt; das Quecksilber mit Wasser und Alkohol gewaschen, neben Schwefelsäure bei nicht hoher Temperatur im Vacuum getrocknet und im Vacuum aufbewahrt; 11) wie Nr. 10, aber nach den Versuchen in offenem Gefäss erhitzt und wie Nr. 4 filtrirt; 12) Quecksilber drei Stunden mit concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen Salpetersäure erhitzt; 13) wie Nr. 3, aber direct in die während der ganzen Destillation erwärmte Versuchsröhre hineindestillirt.

Von allen diesen Proben zeigt nur Nr. 12 einen etwa um 0,042 Proc. grösseren Widerstand, als das Mittel aus allen Bestimmungen ist; sie ist die einzige Probe, aus welcher die Luft nicht ausgetrieben war.

Der Widerstand des Quecksilbers der dreizehnten Probe ist ganz wenig kleiner, als der der übrigen Proben, was wohl wiederum an der vollkommeneren Befreiung von Luft liegt. Die Differenz zwischen Nr. 13 und Nr. 12 beträgt im Ganzen 0,05 Proc.

Die Dichtigkeiten der Quecksilberproben differiren dagegen um mehrere Einheiten der vierten Decimale (13,59869 für Nr. 2, welche wahrscheinlich am reinsten ist, bis 13,59810 für Nr. 9).

Der Widerstand vom Quecksilber, welches Oxyd enthält, ist also, wie schon Matthiessen und Vogt gefunden haben, gleich dem von absolut reinem Quecksilber.

Wurden 0,01 Proc. Blei reinem Quecksilber beigemischt und dasselbe dreimal filtrirt, wobei es immer noch ein merklich unsauberes Ansehen hatte, und durch die Versuchsröhre hindurchgetrieben, so war der Widerstand ganz unverändert, die Dichtigkeit aber wesentlich vermindert, nämlich bis auf 13,59783. Das äussere Ansehen des Quecksilbers und seine Dichtigkeit verrathen also schon viel eher eine Unreinigkeit, als eine Aenderung des Leitungswiderstandes, während sich ein Luftgehalt des Quecksilbers eher durch letztere, als durch ersteres zeigt.

Nach Siemens ¹⁾ ist das destillirte Quecksilber unter concentrirter 592 Schwefelsäure mit Zusatz von etwas Salpetersäure bis zum Zerfallen in kleine Tropfen zu schütteln, um es genügend rein zu erhalten.

Eintauchen von amalgamirten Kupferdrähten, selbst während längerer Zeit, ändert die Leitfähigkeit des Quecksilbers nicht merklich.

Die Amalgame der verschiedenen Metalle verhalten sich ähnlich 593 wie die übrigen Legirungen; indess ist bekannt ²⁾, dass sie sich nach der Mischung ihrer Bestandtheile sehr oft noch lange Zeit ändern, krystallinisch werden, besondere Verbindungen der Metalle mit dem Quecksilber ausscheiden u. s. f. Die erhaltenen Resultate können hiernach meist nur unbestimmt sein und weichen zuweilen bei verschiedenen Beobachtern von einander ab. Wir führen sie deshalb nur kurz an, indem wir für die numerischen Werthe auf die Originalabhandlungen verweisen.

Amalgame von Wismuth, Blei, Cadmium besitzen nach C. L. Weber ³⁾ bei höheren Temperaturen, etwa 240° für die Zinnamalgame, bei etwa 265° für die übrigen, wie hiernach zu erwarten, nicht die mittlere Leitfähigkeit ihrer dem Volumen nach gemessenen Bestandtheile. Der Widerstand des Quecksilbers nimmt bei geringem Zusatz eines der vier Metalle sehr schnell ab, dann langsamer; bei Zinn und Cadmiumamalgam scheint die Abnahme, nach Gerosa ⁴⁾ auch bei Zinkamalgam, etwa proportional der Zunahme des Procentgehaltes fortzuschreiten, bis der Widerstand sich dem des zugesetzten Metalles nähert.

¹⁾ s. C. Michaelis, Dissertation. Berlin 1883; Beibl. 9, 267. — ²⁾ Vergl. J. Schumann, Dissertation, Wied. Ann. 43, 101, 1891. — ³⁾ C. L. Weber, Wied. Ann. 31, 243, 1887. — ⁴⁾ Gerosa, Rend. Lincei 2, 344, 1887; Beibl. 11, 268.

594 Bei den Amalgamen von Wismuth und Blei erreicht die anfängliche Abnahme des Widerstandes schnell eine Grenze, worauf der Widerstand wächst. Bei hohen Gehalten an Wismuth tritt noch ein kleineres Maximum ein, ehe der Widerstand des flüssigen Quecksilbers erreicht ist. Beim Bleiamalgam ist dasselbe nicht nachzuweisen. Unter diesen Amalgamen von Wismuth und Blei leitet eine Anzahl besser, als jeder ihrer Bestandtheile, was bei den festen Legirungen nicht eintritt. Die Maxima der Leitfähigkeit entsprechen wahrscheinlich denen ihrer Verbindungen. Solche Amalgame sind angenähert Hg_9Bi , Hg Bi_3 , Hg_3Pb .

595 Auch nach Battelli¹⁾ entsprechen die Widerstände der Amalgame ebenfalls meist nicht den nach der Formel $R = (n_1 r_1 + n_2 r_2)/(n_1 + n_2)$ berechneten Werthen, wo r_1 und r_2 die specifischen Widerstände der Bestandtheile, n_1 und n_2 bezw. (1) die Zahlen der gemischten Atome oder (2) die gemischten Gewichte oder (3) die gemischten Volumina ergeben.

Die Widerstände sind für die flüssigen Amalgame von Sn und Hg grösser, als die nach den Formeln (1) und (3) berechneten, für die festen kleiner; sie sind in allen Fällen kleiner, als Formel (2) ergibt. Die Differenzen zwischen der Beobachtung und Rechnung nach Formel (1) und (2) (Δ_1 und Δ_2) wachsen für die flüssigen Amalgame mit wachsendem Zinngehalt, sowohl bei 13° als auch bei 100° , und wachsen für die festen Amalgame bis zu Sn_1Hg_1 (Atommengen), um dann langsam abzunehmen. Die Differenzen Δ_3 von der Berechnung nach Formel (3) wachsen stets mit dem Zinngehalt; flüssig sind die Amalgame von $\text{Sn}_1\text{Hg}_{100}$ bis Sn_1Hg_4 , fest von Sn_1Hg_2 bis Sn_3Hg_1 .

Die Wismuthamalgame (flüssig von $\text{Bi}_1\text{Hg}_{420}$ bis Bi_1Hg_9 , fest von Bi_1Hg_2 bis Bi_3Hg_1) haben kleinere Widerstände, als die drei Formeln angeben; die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung wachsen für die flüssigen Amalgame mit wachsendem Wismuthgehalt; für das feste Amalgam Bi_1Hg_2 sind sie grösser als für die flüssigen, von Bi_1Hg_2 an nehmen sie ab.

Bei den Cadmiumamalgalmen (flüssig von $\text{Cd}_1\text{Hg}_{224}$ bis Cd_1Hg_5 , fest von Cd_1Hg_2 bis Cd_6Hg_1) ist erst für $\text{Cd}_1\text{Hg}_{224}$ die Differenz Δ_1 negativ und wird dann positiv, Δ_2 ist stets negativ, wachsend mit dem Cadmiumgehalt bis zu Cd_1Hg_1 , und dann abnehmend. Δ_3 ist für geringe Cadmiumgehalte erst negativ, wird für $\text{Cd}_1\text{Hg}_{56}$ positiv und steigt für die flüssigen Amalgame. Für die festen ist Δ_3 steigend negativ.

Bei den Bleiamalgamen (flüssig von $\text{Pb}_1\text{Hg}_{414}$ bis $\text{Pb}_1\text{Hg}_{12}$, fest von Pb_1Hg_2 bis Pb_6Hg_1) sind alle Δ_1 und Δ_2 für die flüssigen Amalgame negativ und nehmen bis zu $\text{Pb}_1\text{Hg}_{50}$ ab, von wo an sie constant bleiben. Für die festen Amalgame sind Δ_1 und Δ_2 positiv und wachsen mit dem

¹⁾ Battelli, Rend. della R. Accad. dei Lincei [4] 4, 19, 1867; Beibl. 12, 587.

Bleigehalt. Δ_3 ist abnehmend negativ für die flüssigen, weniger concentrirten Amalgame bis zu $\text{Pb}_1\text{Hg}_{50}$, wächst dann positiv mit wachsendem Bleigehalt, auch für die festen Amalgame.

Bei den Zinkamalgame (flüssig von $\text{Zn}_5\text{Hg}_{652}$ bis $\text{Zn}_{20}\text{Hg}_{163}$, fest von Zn_1Hg_7 bis Zn_3Hg_1) sind alle Δ_1 negativ, wachsend für die flüssigen, erst abnehmend und dann wachsend für die festen Amalgame mit steigendem Zinkgehalt. Δ_2 ist stets negativ und wächst für die flüssigen und festen Amalgame. Δ_3 ist für alle flüssigen und die ersten festen Amalgame positiv steigend, für Zn_1Hg_1 und Zn_3Hg_1 zunehmend negativ.

Ähnlich verhalten sich die Kupferamalgame.

Bei den Silberamalgame sind alle Δ_2 negativ, wachsend mit dem Silbergehalt; Δ_1 und Δ_3 sind bis zu $\text{Ag}_1\text{Hg}_{400}$ positiv, dann negativ, steigend mit dem Silbergehalt.

Bei den Natriumamalgame (flüssig von $\text{Na}_1\text{Hg}_{495}$ bis $\text{Na}_1\text{Hg}_{15}$, fest von $\text{Na}_1\text{Hg}_{15}$ an) sind mit Ausnahme von Δ_1 und Δ_3 für $\text{Na}_1\text{Hg}_{495}$ alle Differenzen für die flüssigen Amalgame negativ und wachsen mit zunehmendem Natriumgehalt. Bei den festen Amalgame sind sie ebenfalls negativ und kleiner.

Einfache Beziehungen ergeben sich nicht. Die Differenzen sind für die Amalgame von Zinn, Cadmium, Blei klein, für die von Wismuth, Kupfer, Silber, Natrium gross, für die von Zink bei den verdünnten flüssigen Amalgame klein, bei den festen gross. Mit wachsender Temperatur ändern sich die Widerstände der flüssigen Amalgame von Wismuth, Cadmium, Blei, Zink regelmässig.

Die Temperaturcoefficienten α , zwischen etwa $10\,900 \cdot 10^{-7}$ und $12\,000 \cdot 10^{-7}$ beginnend, wachsen bei den Zinkamalgame mit dem Gehalt an legirtem Metall.

Für die anderen Legirungen ist das Verhalten unregelmässig; es zeigen sich mehrfache Sprünge, so bei $\text{Sn}_1\text{Hg}_{25}$ einer, bei Bi_1Hg_9 mehrere; auch bei schnellem und langsamem Erkalten zeigen sich ebensolche Unterschiede, wie sie C. L. Weber beim Erwärmen und Erkalten fand; sie werden meist im letzteren Falle bei langsamem Erkalten klein.

Bei den festen Amalgame ändert sich der Widerstand bei derselben Temperatur nach wiederholten Temperaturwechseln, schnellem und langsamem Erkalten beständig, was, wie schon §. 593 erwähnt, von langsamen Umlagerungen herrührt.

Nach Vicentini¹⁾ nimmt bei Zinnamalgame, SnHg_{20} bis Sn_{10}Hg , die Differenz $\varphi_c - \varphi$ der aus dem Volumen der im flüssigen Zustande gemischten Elemente berechneten und beobachteten Widerstände mit der Temperatur zu. Sie wächst mit dem Gehalt an Zinn, nimmt dann ab und wird bei den zinnreichsten Amalgame fast Null. Bei allen Temperaturen und Gehalten ist der Widerstand kleiner als nach der Berechnung, bei Sn_{10}Hg ist er ein klein wenig grösser. Für die Temperatur

¹⁾ Vicentini, Rend. Lincei 7, 258, 1891; Bibl. 15, 581.

226,5° entspricht die grösste Contraction den Amalgamen SnHg_8 und SnHg_2 , das grösste Verhältniss der Widerstandsänderung $(\rho_c - \rho)/\rho$ zum beobachteten Widerstand den Verbindungen SnHg_8 und SnHg_4 ; zwischen letzteren beiden dürfte die Mischung liegen, welche die grösste Abweichung des physikalischen Verhaltens von dem einer gewöhnlichen Mischung zeigt, also eine chemische Verbindung wäre. Die beobachteten Temperaturcoefficienten weichen in hohem Grade von den berechneten ab; das Verhältniss zwischen denselben kann bis zu 3,2 steigen (bei SnHg_{15}); nur bei Sn_4Hg und Sn_{10}Hg nähert sich dasselbe der Einheit.

Bei den Wismuthamalgame (BiHg₄₀ bis Bi₂₁Hg) ist die Differenz zwischen den berechneten und beobachteten Widerständen bei steigender Temperatur grösser; sie nimmt aber mit der Concentration der Amalgame ab und ist schon für BiHg (51 Proc. Wismuth) zu vernachlässigen. Sonst ist der Gang der Coefficienten der Widerstandsänderungen bei der Temperatur des schmelzenden Wismuths (271°) bei wachsendem Wismuthgehalt ähnlich wie bei den Zinnamalgame. Sie nehmen erst mit der Concentration schnell zu, erreichen für BiHg₉ ein Maximum und nehmen dann langsamer ab, um bei BiHg Null zu werden. Der Contractionscoefficient bei 271° verhält sich analog. Er ist bei den concentrirtesten Amalgamen am kleinsten ¹⁾.

596 Die flüssigen Natriumamalgame, welche durch directe Verbindung beider Metalle entstehen, haben nach Grimaldi²⁾ grösseren Widerstand, als reines Quecksilber, und der Widerstand ist bei einfacher und doppelter Natriummenge nahe der gleiche. Natriumreichere, feste Amalgame haben dagegen einen geringeren Widerstand als Quecksilber, indess ist der Widerstand beim Erwärmen der Amalgame von 0° ab nach der Wiederabkühlung permanent grösser, um so mehr, je höher das Amalgam erwärmt wurde. Diese Amalgame werden flüssig, wenn man sie schüttelt oder umrührt, ohne sie zu erwärmen, und wenn sie nach dem Erwärmen während des Erkaltes umgerührt werden, bleiben sie doch bis — 15° flüssig.

Bleibt das vorher auf eine hinreichende Temperatur erwärmte Amalgam bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wächst der Widerstand von selbst bis zu einer Grenze und dann haben Erwärmungen keinen grossen Einfluss mehr. Eine bedeutende Widerstandszunahme erhält man bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man das Amalgam mittelst eines Platindrahtes umrührt. Eine verticale Röhre weist nach längerem Erwärmen im oberen Theile ein natriumreicheres Amalgam auf, als im unteren. Eine bestimmte krystallisirte Verbindung scheint die Formel $\text{Na}_2\text{Hg}_{10}$ entgegen einer Formel von Kraut und Popp $\text{Na}_2\text{Hg}_{12}$ zu haben. Sie

¹⁾ Vicentini und Cattaneo, Rend. Lincei 7, 95, 1891; Beibl. 15, 654. —

²⁾ Grimaldi, Rend. R. Accad. dei Lincei [4] 1887; Beibl. 12, 80.

hat bei den verschiedenen Temperaturen folgende Widerstände (der Widerstand des Quecksilbers bei 0° ist gleich 1 gesetzt):

t	0°	25°	50°	75°	100°	125°	130°
R	0,9016	0,9269	0,9558	0,9862	1,0206	1,0655	1,0775
t	135°	140°	145°	150°	175°	200°	
R	1,0905	1,1040	1,1152	1,1205	1,1449	1,1706	

Die flüssigen Amalgame, welche durch Auflösen verschiedener Mengen von krystallisirten Amalgamen in Quecksilber dargestellt sind, haben um so kleinere Widerstände, je kleiner die in ihnen enthaltene Natriummenge ist.

Diese Anomalien stimmen mit den Angaben am Anfange des §. 593.

Das krystallisirte Kaliumamalgam von fester Zusammensetzung scheint die Formel K_2Hg_{20} statt der Formel K_2Hg_{24} von Kraut und Popp zu haben. Der Temperaturcoefficient seines elektrischen Widerstandes ist sehr gross, der Widerstand ändert sich z. B. von 0 bis 200° im Verhältniss von 0,7609 : 1,5540. Die Widerstandszunahme beim Erwärmen ist für Temperaturen, die dem Schmelzpunkte (60°) nahe liegen, von der beim Erkalten erhaltenen Abnahme verschieden.

Das Verhalten gemischter Amalgame ist selbstverständlich noch complicirter, als das der nur aus zwei Bestandtheilen bestehenden. Die §. 593 erwähnten Einflüsse machen sich noch mehr geltend¹⁾.

Leitfähigkeit krystallisirter Körper nach verschiedenen Richtungen. 598

Gewisse Körper, die nicht im regulären Systeme krystallisiren, besitzen nach verschiedenen Richtungen verschiedene Leitfähigkeit.

Nach Matteucci²⁾ verhält sich das Leitungsvermögen von Wismuthstäben, in denen der Blätterdurchgang senkrecht gegen die Richtung des hindurchgeleiteten Stromes steht, zu dem von Stäben, in denen er der Stromesrichtung parallel ist, wie 1 : 1,16. Beim Comprimiren des Wismuths fand er in der Richtung der Compression eine bessere Leitfähigkeit, als senkrecht dagegen.

Aehnliche Verschiedenheiten zeigen sich nach Bäckström³⁾ an Stäben, die in verschiedener Richtung aus nicht regulären Krystallen geschnitten sind. Derartige 3 cm lange und 2 1/2 qmm im Querschnitt haltende Stäbe aus Eisenglanz wurden an ihren Enden galvanisch ver-

¹⁾ Vergl. hierüber Gerosa, l. c., nach welchem u. A. bestimmte moleculare Mengen von gewissen Amalgamen, $Hg_{100}Zn_1$, $Hg_{100}Sn_{1/2}$, $Hg_{100}Pb_{1/2}$ u. a., bei gemeinsamer Auflösung in einer gleichen Menge Quecksilber den Widerstand um das Mittel der durch ein jedes derselben einzeln bewirkten Aenderung abändern. — ²⁾ Matteucci, Compt. rend. 40, 541, 914, 1855. — ³⁾ Bäckström, Övers. af k. Vet. Akad. Förhandl. 1887, p. 343; 1888, p. 533; Beibl. 11, 787; 13, 172.

kupfert und amalgamirt, bis auf ihre Enden in einen Kork gekittet und die Leitungen durch Glasröhren voll Quecksilber vermittelt, welche auf beide verkupferte Enden gesteckt waren. Die Leitfähigkeit wurde mit der Kohlrausch'schen Brückenwalze bestimmt.

Parallel und senkrecht zur Hauptaxe sind danach die Widerstände eines Stabes von 1 cm Länge und 1 qmm Querschnitt $W_c = 72,33$ und $W_a = 41,94$ Ohm. Die Temperaturcoefficienten sind $6491 \cdot 10^{-6}$ und $6064 \cdot 10^{-6}$. Während also die Widerstände bei 0° sich fast wie 2 : 1 verhalten, nimmt das Verhalten mit der Temperaturerhöhung ab.

Stäbe aus Magnetit zeigen für dieselben Dimensionen parallel der Kante und Diagonale des Würfels Widerstände gleich 0,5162 und 0,5169 Ohm.

599 Ein Unterschied in der positiven oder negativen Richtung des Stromes, eine sogenannte unipolare Leitung, dürfte bei Metallen stets auf secundären Ursachen beruhen. So ist der Widerstand vertical aufgehängter Kupfer- und Eisendrähte beim Durchleiten des Stromes von unten nach oben oder umgekehrt verschieden¹⁾. Dies rührt davon her, dass die oberen Stellen der Drähte stärker belastet und gespannt sind, und so je nach der Stromesrichtung verschiedene Wärmemengen an den einander berührenden Stellen derselben erzeugt werden. —

Schuster²⁾ leitete die durch einen schnell rotirenden Magnet erzeugten Inductionsströme mittelst kupferner Leitungsdrähte zu einem Galvanometer und bemerkte dabei eine plötzliche Ablenkung nach einer Seite, dann nach der anderen u. s. f. Wurden die zum Galvanometer führenden Drähte gewechselt, so war die Ablenkung entgegengesetzt. Wurde nach einigen Stunden der Strom wieder durch das Galvanometer geleitet, so kam die Nadel zu einer constanten Ablenkung, die sich beim Wechseln der Drähte umkehrte. Wurde der Apparat neu zusammengesetzt, so hörte alle Wirkung auf.

Die Ursachen können allerlei secundäre Umstände, die doppelsinnige Ablenkung der Magnetnadel durch die alternirenden Ströme, die eventuelle Einwirkung der Leitungsdrähte zum Galvanometer auf die Nadel, vielleicht auch Funkenentladungen an den nicht genügend verbundenen Contactstellen u. s. f., sein. Ein Einwand gegen das Ohm'sche Gesetz ist hieraus noch nicht abzuleiten³⁾.

¹⁾ Shelford Bidwell, Lum. électr. 24, 81, 1887; Beibl. 11, 587. —

²⁾ Schuster, Phil. Mag. [4] 48, 251, auch p. 350. 1874. — ³⁾ Das Resultat von Götz und Kurz, wonach nach dem Durchleiten eines Stromes durch einen in Wasser liegenden Draht der Widerstand desselben in der Richtung des Stromes grösser sein sollte, als umgekehrt, beruht wahrscheinlich auf der Polarisation in Folge der Verzweigung des Stromes aus dem Draht in das umgebende Wasser (vergl. §. 383). — Der Versuch Börnstein's (Der Einfluss des Lichtes auf den elektrischen Leitungswiderstand der Metalle, Heidelberg, Naturw. Verein in Heidelberg 2, Heft 1, 1877; auch Carl's Rep. 17, 164, 1889; Beibl. 5, 199), eine Aenderung der Leitfähigkeiten dünner, auf Glasplatten niedergeschlagener Metallhäute von Gold, Silber u. s. f. durch Be-

Man hat früher gemeint, dass beim Uebergange des galvanischen Stromes von einem Metall zum anderen ein besonderer Uebergangswiderstand auftrete, oder wohl gar ein negativer Widerstand, d. i. eine Erleichterung des Uebergangs der Elektricität hierbei stattfinde¹⁾. — Indess haben Lenz²⁾ und Poggendorff³⁾ und nochmals E. Becquerel⁴⁾ gezeigt, dass ein aus zwei gleichen Stäben von Eisen und Kupfer oder Neusilber zusammengelötheter Stab dem Strome denselben Widerstand darbietet, wie ein aus zehn oder zwölf einzelnen, zehn- oder zwölfmal so kurzen, abwechselnden Stäbchen derselben Metalle gebildeter Stab. — Nur wenn die Löthstellen ungleich erwärmt werden, können an ihnen thermoelektromotorische Kräfte erzeugt werden, welche sich zu der ursprünglichen elektromotorischen Kraft hinzufügen und die einfachsten Resultate trüben.

Ob der Durchgang des galvanischen Stromes primär die Leitfähigkeit eines Drahtes zu ändern vermag, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden. Eine solche Aenderung konnte Matthiessen⁵⁾ nach sechstägigem Durchleiten eines Stromes von zwei Bunsen'schen Elementen weder bei Kupferdrähten, noch bei Silber-, Gold-, Gold-Silber- und Neusilberdrähten nachweisen.

Als Preece⁶⁾ durch einen noch ungebrauchten, mit Guttapercha überzogenen Kupferdraht starke Entladungen von einem durch 3280 Elemente geladenen Condensator von 42,8 Mikrofarad Capacität hindurchgehen liess, hatte sein Widerstand zugenommen, wie er bei Einschaltung des Drahtes mit einem schwachen Elemente in den Schliessungskreis eines empfindlichen Galvanometers an der verminderten Ablenkung wahrnehmen konnte. Diese Erscheinung zeigt sich nur an dicken Kupferdrähten, nicht an Bleidrähten.

Es dürfte äusserst schwierig sein, bei diesen Versuchen den Einfluss secundärer Ursachen, namentlich der Erwärmung der Drähte durch den Elektricitätsstrom, auch eventuell der Gestaltsveränderungen durch elektrodynamische Einflüsse u. s. f. zu vermeiden. Nur bei den Drähten aus magnetischen Metallen, welche durch den hindurchfliessenden Strom

strahlung mit Licht nachzuweisen, beruht auf Irrthümern. Die beobachteten Aenderungen liegen ganz innerhalb der z. B. durch Temperaturänderungen bedingten Beobachtungsfehler; auch ändert sich der Widerstand der Häute bei abwechselnder Beleuchtung und Verdunkelung durch die äusseren Umstände ganz unregelmässig (vergl. die sorgfältigen Versuche von W. Siemens u. Hansemann, Wied. Ann. 2, 521, 530, 1877, und die Kritik von Fr. Weber, Züricher Vierteljahrsschr. 22, 335, 1878; Beibl. 2, 610, durch welche Börnstein's Resultate widerlegt sind). Nur beim Selen, bezw. beim Tellur hat sich ein solcher Einfluss des Lichtes constatiren lassen (s. w. u.).

¹⁾ A. de la Rive, Bibl. univ. Nouv. Sér. 14, 134; Pogg. Ann. 15, 259, 1828; 45, 172, 1838. — ²⁾ Lenz, Pogg. Ann. 48, 391, 1839. — ³⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 52, 541, 1841. — ⁴⁾ E. Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. [3] 20, 61, 1847. — ⁵⁾ Matthiessen, Rep. Brit. Assoc. 1863, p. 126. — ⁶⁾ Preece, Mondes 55, 8, 1881; s. auch die positiven Resultate Larroque, Lum. électr. 31, 161, 1889; Beibl. 13, 523.

transversal magnetisirt werden, wird der Widerstand in Folge dessen durch den Strom secundär geändert. Wir werden dies im Cap. Elektromagnetismus behandeln.

- 602 Beziehung zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit der Metalle steht in einer bemerkenswerthen Beziehung zu ihrer thermischen Leitfähigkeit. Nach nicht vollständig veröffentlichten Versuchen über die Wärmeleitfähigkeit der Metalle mit dem sehr unsicheren Fourier'schen Contactthermometer in den Jahren 1831 und 1832 hatte Forbes¹⁾ ohne tiefere Begründung die Behauptung aufgestellt, dass die Reihenfolge der Metalle als Wärmeleiter nicht mehr von der Reihenfolge derselben als Elektricitätsleiter differire, wie jede Reihenfolge für sich nach den verschiedenen Beobachtern. Da die numerischen Data aber weder damals noch später mitgetheilt worden sind, entbehrt sie jeder sicheren Unterlage. Nach den früheren Untersuchungen von Despretz über Wärmeleitung würde sie sogar gar keine Geltung gehabt haben.

Unabhängig von obigen Aufstellungen haben sodann der Verfasser und Franz und nachher der Erstere allein durch Untersuchungen über die Leitfähigkeit der festen Metalle für Wärme und Elektricität nachgewiesen, dass beide Werthe einander proportional sind. So ergaben sich die relativen Leitfähigkeiten k_w und k_e für Wärme und Elektricität:

	Ag	Cu	Au	Messing	Sn	Fe	Pb	Pt	Bi
k_w	100	73,2	53,2	23,6	14,5	11,9	8,4	8,4	1,8 ²⁾
k_e	100	79,3	58,5	21,5	22,6	13,0	10,7	10,3	1,9 ³⁾

ferner⁴⁾:

	Cu	8 Cu 1 Zn	6,5 Cu 1 Zn	4,7 Cu 1 Zn	1 Cu 1 Zn	Zn	Sn
k_w	73,6	27,3	29,9	31,1	25,8	28,1	15,2
k_e	79,3	25,5	30,9	29,2	25,4	27,3	17,0

	3 Sn 1 Bi	1 Sn 1 Bi	1 Sn 3 Bi	Rose's Metall
k_w	10,1	5,6	2,3	4,0
k_e	9,0	4,4	2,0	3,2.

Die Zahlen bei den Legirungen bezeichnen Gewichtstheile.

- 603 Für Sn-Pb-, Ag-Au- und Cu-Sn-Legirungen findet Chandler Roberts (Austen)⁵⁾ mittelst der Inductionswage von Hughes eine

¹⁾ Forbes, Proceed. Roy. Soc. Edinb. 1; Trans. Roy. Soc. Edinb. 23, 133 (1860). — ²⁾ G. Wiedemann und Franz, Pogg. Ann. 89, 498, 1853. Gold und Kupfer waren käufliche reine Metalle, enthielten also Unreinigkeiten. — ³⁾ G. Wiedemann, Pogg. Ann. 95, 337, 1855. — ⁴⁾ G. Wiedemann, Pogg. Ann. 108, 405, 1859. Die Zahlen vor den chemischen Zeichen der Metalle bezeichnen Gewichtsprocente. — ⁵⁾ Chandler Roberts (Austen), Phil. Mag. [5] 8, 551, 1879; Beibl. 4, 138. — Befestigt man gleich lange und dicke Spiralen von verschiedenen Metalldrähten in gleich grossen Glaskugeln, die unten in Glasröhren enden, welche in gefärbten Weingeist tauchen, verbindet die Spiralen durch dicke Kupferdrähte hinter einander und leitet durch alle

Uebereinstimmung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, wie letztere von Calvert und Johnston beobachtet worden, auch für die die kritischen Punkte der betreffenden Curven bezeichnenden Legirungen Sn Cu_2 und Sn Cu_4 . (Aus Matthiessen's Zahlen würde sie für letztere nicht folgen.)

Auch die Bestimmungen der Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeit einer Reihe von Metallstäben von F. E. Neumann¹⁾ bestätigen die obige Beziehung. Er fand:

	Cu	Messing	Zink	Neusilber	Eisen
k_w	130,6	356	362	129	193
k_e	73,3	17,9	21,1	6,45	10,2
k_w/k_e	17,6	19,8	17,1	19,9	18,9

Demnach zeigt sich die Uebereinstimmung nicht nur bei den Metallen für sich, sondern auch bei den Legirungen; wo die Leitfähigkeit sowohl für Wärme wie für Elektrizität entweder nahe die mittlere der Bestandtheile (Sn und Bi) ist oder der des schlechter leitenden Metalles nahe steht (Cu und Zn).

Durch neuere Untersuchungen von Fr. Weber²⁾ sind die Resultate 604 in Frage gestellt worden. Er findet die absoluten Leitungsvermögen k_w für Wärme und die specifischen Leitungsvermögen k_e für Elektrizität bei käuflichem Kupfer und Messing und den sonstigen chemisch reinen Metallen (Gr. Cm. Sec. 1° C.):

	k_w	$10^5 k_e$	$10^4 k_w/k_e$	$10^4 \cdot (a + bc)$	c
Kupfer	0,8190	40,81	0,2007	0,2002	0,827
Messing	0,1500	7,62	0,1968	0,1953	0,791
Zink	0,8056	17,43	0,1753	0,1777	0,662
Silber	0,0960	65,87	0,1664	0,1656	0,573
Cadmium	0,2213	14,61	0,1515	0,1523	0,475
Quecksilber	0,0152	1,047	0,1452	0,1475	0,441
Zinn	0,1446	10,34	0,1398	0,1394	0,380
Wood's Metall	0,0319	2,313	0,1379	0,1373	0,371
Blei	0,0719	5,317	0,1345	0,1339	0,340
Wismuth	0,0168	0,838	0,1288	0,1275	0,293

Die Columne c enthält die specifischen Wärmen der Metalle.

denselben Strom, so kann man an dem Sinken des Weingeistes die ungleiche Erwärmung der Drähte, mithin ihre relative Leitfähigkeit erkennen. Stellt man neben diesen Apparat einen ähnlichen, in dessen Glaskugeln die Enden gleich langer und dicker horizontaler Metallstäbe eingesetzt sind, die an den anderen Enden durch ein Wasserbad erwärmt werden, so zeigt sich an diesem Apparate die ungleiche Leitfähigkeit der Metalle für Wärme, und man erkennt leicht, dass die besten Wärmeleiter auch zugleich die besten Elektrizitätsleiter sind (s. Hockin u. Matthiessen, Phil. Mag. [4] 35, 299, 1868).

¹⁾ F. E. Neumann, Ann. de Chim. et Phys. [3] 66, 183, 1862. —

²⁾ Fr. Weber, Züricher Vierteljahrsschrift 25, 184, 1880.

Hiernach wären die Quotienten k_w/k_e nicht constant, sondern nähmen mit der specifischen Wärme der Metalle ab. Werden die Quotienten nach der Formel $k_w/k_e = 10^4 (0,0880 + 0,1365 c)$ berechnet, wonach sie mit wachsender specifischer Wärme gleichmässig zunehmen, so erhält man Werthe, welche mit den beobachteten gut übereinstimmen ¹⁾.

Auch Tait²⁾ findet Abweichungen, indem er beobachtet:

	Kupfer I	II	Eisen	Blei	Neusilber
k_w	1,41	1,00	0,29	0,12	0,14
k_e	1,729	1,00	0,264	0,149	0,117

605 Durch weitere Untersuchungen von Kirchhoff und Hansemann³⁾ ist dagegen die frühere Beziehung zwischen der elektrischen und Wärmeleitfähigkeit bestätigt worden. Sie fanden für 15°:

	Eisen I	II	III	Blei	Zinn	Zink	Kupfer
k_w	14,18	9,64	13,75	7,93	14,46	25,45	41,52
k_e	6,803	4,060	6,569	4,569	8,823	14,83	24,04
k_w/k_e	2,08	2,37	2,09	1,74	1,64	1,72	1,73

Also nur beim Eisen erhält man einen höheren Werth des Quotienten. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit desselben hat die transversale Magnetisirung einen störenden Einfluss, der bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit nicht auftritt.

606 Ebenso findet L. Lorenz⁴⁾, auch für verschiedene Temperaturen, 0° und 100°:

	k_{w0}	k_{w100}	$k_{e0} \cdot 10^5$	$k_{e100} \cdot 10^5$	$\frac{k_w}{k_e}$	$\frac{k_{w100}}{k_{e100}} : \frac{k_{w0}}{k_{e0}}$
Kupfer	0,7198	0,7226	45,74	33,82	1574	1,358
Magnesium	0,3760	0,3760	24,47	17,50	1537	1,398
Aluminium	0,3435	0,3619	22,46	17,31	1529	1,367
Messing (roth)	0,2460	0,2827	15,75	13,31	1562	1,360
Cadmium	0,2200	0,2045	14,41	10,18	1527	1,315
Messing (gelb)	0,2041	0,2540	12,62	11,00	1617	1,428
Eisen	0,1666	0,1627	10,37	6,628	1605	1,530
Zinn	0,1528	0,1423	9,346	6,524	1635	1,334
Blei	0,0836	0,0764	5,141	3,602	1627	1,304
Neusilber	0,0700	0,0887	3,766	3,632	1858	1,314
Antimon	0,0442	0,0396	2,199	1,522	2011	1,294
Wismuth	0,0177	0,0164	0,929	0,680	1900	1,372

Die mit 0 und 100 bezeichneten Werthe beziehen sich auf die betreffenden Temperaturen.

¹⁾ Die Besprechung und Kritik der Methoden, welche zur Bestimmung der Wärmeleitung angewandt sind, gehören nicht hierher. — ²⁾ Tait, Trans. Roy. Soc. Edinb. p. 717, 1878. Die Versuche sollen unter verbesserten Bedingungen wiederholt werden, was aber bisher (1892) noch nicht geschehen ist. — ³⁾ Kirchhoff u. Hansemann, Wied. Ann. 13, 417, 1881. — ⁴⁾ L. Lorenz, Wied. Ann. 13, 598, 1881.

Hiernach bestätigt sich nochmals die Beziehung, dass das Verhältniss zwischen dem Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität sowohl bei 0° wie bei 100° nahe constant ist.

Nur bei einzelnen Metallen, Antimon, Wismuth, welche blätterig sind, steigen die Coëfficienten k_w/k_e .

Ferner ist das Verhältniss k_w/k_e bei 100° im Mittel 1,367 mal grösser als bei 0° , und zwar mit relativ geringen Abweichungen für die verschiedenen Metalle. Man kann also sehr angenähert setzen:

$$k_w/k_e = \text{const. } T,$$

wo T die absolute Temperatur ist.

Nach Poloni¹⁾ stimmen ebenfalls die relativen elektrischen Leit- 607
fähigkeiten der Metalle mit den thermischen:

	Ag	Au	Saiten- eisen	Weiches Eisen	Pb
Wärme	100 (17°)	104,7 ($17,5^{\circ}$)	19,803 (16°)	19,48 ($15,5^{\circ}$)	11,17 ($18,25^{\circ}$)
Elektricität (18°)	100	95,77	16,465	16,098	13,786

Auch Berget²⁾ fand diese Beziehung zwischen 0 und 30° bis zu 608
einem gewissen Grade bestätigt. Nach seinen Versuchen mittelst der Thomson'schen Doppelbrücke ist:

	Cu	Zn	Messing	Fe	Sn	Pb	Sb	Hg
k_e	1,0405	0,303	0,2625	0,1587	0,151	0,081	0,042	0,0201
$10^5 k_w$	65,13	18,00	15,47	9,41	8,33	5,06	2,47	1,06
$10^3 k_w/k_e$	1,6	1,7	1,7	1,7	1,8	1,6	1,7	1,8

Die Leitfähigkeiten sind also einander nahe proportional, wenn auch nicht ganz. Die Unterschiede sind etwa ähnlich den Abweichungen von dem Gesetz von Dulong und Petit für die specifischen Wärmen.

Auch die Leitfähigkeiten von Eisenglanz nach verschiedenen Richtungen für Wärme und Elektricität stimmen unter einander überein, wenn auch nicht vollständig (vergl. Bäckström, §. 598).

Für Quecksilber ist die Aenderung der thermischen Leitfähigkeit zwischen 0 bis 300° pro Grad gleich $-0,0,46$, die der elektrischen $-0,0,85$. Die beiden Coëfficienten sind also nicht gleich.

Eine Beziehung zwischen dem optischen Verhalten der Metalle zu 609
ihrem elektrischen Leitvermögen hat Kundt³⁾ beobachtet. Schon früher hatte der Verfasser eine solche zu dem elektrischen Verhalten schlecht leitender Krystalle aufgefunden (s. Bd. II im Capitel Dielektricität).

Die Brechungsindices von Metallprismen von sehr kleinem, brechenden Winkel, welche auf horizontalen Streifen von platinirtem Glase

¹⁾ Poloni, Rend. Lomb. [2] 15, fasc. 12 bis 13, 1882; Beibl. 7, 34. —

²⁾ A. Berget, Compt. rend. 110, 76, 1890; Beibl. 14, 290. — ³⁾ Kundt, Wied. Ann. 34, 469, 1888.

elektrolytisch niedergeschlagen sind, indem das Platin als Kathode, eine auf derselben vertical stehende Platte des Metalles als Anode dient und zwischen beide eine capillare Schicht der zu elektrolysirenden Flüssigkeit gebracht wird.

Bei anderen Versuchen wurden die Prismen durch Zerstäuben eines durch den Strom weissglühend gemachten dünnen Platinbleches von 0,015 mm Dicke, 6 mm Breite, 45 mm Länge, welches mit den Seitenflächen vertical, dicht über einer horizontalen Glasplatte stand, in anderen Fällen durch Zerstäuben eines im Vacuum parallel einer Glasplatte ausgespannten Metalldrahtes mittelst Inductionsströmen hergestellt.

Für rothes Licht ergab sich so die Lichtgeschwindigkeit v , wenn dieselbe im Silber gleich 100 gesetzt wird:

Silber	Gold	Kupfer	Platin	Eisen	Nickel	Wismuth
100	71	60	15,3	14,9	12,4	10,3.

Diese Zahlen entsprechen bis zu einem gewissen Grade den Leitfähigkeiten für den galvanischen Strom. Die Abweichungen könnten möglicher Weise von Unreinigkeiten (Oxyd) und Unterschieden in der krystallinischen Structur herrühren, so z. B. bei Wismuth, welches sich in der dünnen Metallschicht ganz unkrystallinisch abscheidet, für die Bestimmung der Leitfähigkeiten aber meist in krystallinischen Stücken verwendet wird.

Es liegt also nahe zu folgern, dass das galvanische Leitvermögen proportional sei der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Lichtwellen von grosser Schwingungsdauer.

- 610 Eine einfache Beziehung zwischen dem Elasticitätscoëfficienten und der Leitfähigkeit und ihren Aenderungen bei gleichförmiger Aenderung der Temperatur der ganzen Drähte scheint nicht zu bestehen¹⁾.

c) K o h l e.

- 611 Diamant ist ein Nichtleiter, ebenso reine Holzkohle, dagegen leiten die graphitischen Kohlen. Je nach ihrer Herstellung und Structur ist die Leitfähigkeit sehr verschieden.

Nach den Versuchen von Matthiessen (l. c.) ist die specifische Leitfähigkeit verschiedener Kohlen:

	(Ag = 100)	(Hg = 1)
Graphit	0,395—0,0693	425—24 . 10 ⁻⁴
Gaskohle	0,0386	117 . 10 ⁻⁴
Bunsen's Kohle	0,0029	244 . 10 ⁻⁴

Eine genauere Ausführung der weiteren Bestimmungen hat wenig Interesse, da sich die Widerstände je nach der nicht scharf zu definirenden

¹⁾ Vergl. Poloni, N. Cimento [3] 15, 279, 1884; 16, 42, 1888; Beibl. 9, 171, 743.

Structur der Kohlen, wie in dem erwähnten Beispiele, in hohem Grade ändern, so nach Beetz¹⁾ von Nürnberger Batteriekohle bis zu Graphitstäben von Faber von $17 \cdot 10^{-6}$ bis $4550 \cdot 10^{-6}$ u. s. f.

Mit der Temperaturerhöhung nimmt die Leitfähigkeit der Kohlen 612 zu, so z. B. ist der Coëfficient für Gasretortenkohlen von der specifischen Leitfähigkeit 0,0136 ($Hg = 1$) bei 0° bis zu 200° pro Grad etwa 0,0,345. Bei gepressten Kohlen ist der Coëfficient kleiner, 0,0,301 nach Siemens, für Graphit und Coaks 0,0,32 bis 0,0,26. Also auch hier sind die Werthe sehr verschieden²⁾ und regellos.

Beziehungen zum specifischen Gewichte und dem Ausdehnungscoëfficienten sind nicht aufzufinden.

Die Abnahme des Widerstandes der Kohlen mit der Temperaturerhöhung schreibt Beetz³⁾ derselben Ursache zu, welche die gleiche Erscheinung bei lockeren Pulvern bedingt, einer stärkeren Aneinanderpressung einzelner Theile beim Erwärmen, welche möglich ist, wenn die krystallinischen Theilchen der festen Kohlen verschieden orientirt sind. Das Verhalten könnte eventuell auch dem des Selens analog angenommen werden⁴⁾ (s. w. u.).

Beim Zusammenpressen nimmt der Widerstand dichter, harter 613 Kohlenstäbe nur um etwa 0,1 Proc. ab⁵⁾, nach Tomlinson⁶⁾ bei einem Druck von 1 g auf 1 qcm nur um 0,0,64 Proc.

Eine stärkere Verminderung des Widerstandes erleiden mürbere Kohlenplatten, welche man zwischen Metallplatten zusammenpresst. Bei sehr weichen Kohlen kann dabei nach Ferrini (l. c.) der Widerstand beim Zusammenpressen um 1,2 bis 10 Proc. abnehmen, und die Abnahme nach Aufhebung der Pressung zum Theil in Folge des dauernden, innigeren Contactes der Theilchen bestehen bleiben.

Ob eine solche Abnahme stattfindet und wie gross sie ist, hängt selbstverständlich ganz von der Structur der Kohlen ab.

¹⁾ Beetz, Pogg. Ann. 158, 653, 1876; Münch. Ber. 1876, S. 26; auch Beetz u. Kemlein, Wied. Ann. 12, 78, 1881; auch Schrader, Gött. Nachr. 1878, S. 325. — ²⁾ Siehe hierüber Matthiessen, Pogg. Ann. 103, 428, 1858. W. Siemens, Wied. Ann. 10, 560, 1880. Borgmann, Journ. d. Russ. Phys. Ges. 9, 163, 1877; Beibl. 3, 288, 1879. Beetz u. Kemlein l. c.; Muraoka, Wied. Ann. 13, 307, 1881. — Die von anderen Beobachtern gefundene Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperaturerhöhung könnte von einer Verschlechterung der Contacte herrühren, siehe Auerbach, Gött. Ber. 1879, S. 269. — ³⁾ Beetz, Pogg. Ann. 111, 619, 1860. — ⁴⁾ W. Siemens, l. c. — ⁵⁾ Ferrini, N. Cimento [3] 6, 53, 1879; Beibl. 4, 60. — ⁶⁾ Herbert Tomlinson, Phil. Mag. [5] 22, 442, 1886; Beibl. 11, 156. Mendenhall (Amer. Journ. of Science [3] 32, 218, 1888; Beibl. 12, 484) hatte beim Zusammenpressen von harten Kohlenplatten zwischen zwei mit Quecksilber gefüllten Röhren durch Einpressen von Luft in letztere diese Abnahme bis zu 3 Proc. gefunden, was auf Verbesserung der Contacte mit dem Quecksilber beruhen kann. Keine Wirkung auf harte Kohlen beobachteten Naccari und Pagliani (N. Cimento [3] 7, 120, 1880; Beibl. 4, 553), auch W. Siemens.

Nach Shelford Bidwell¹⁾ ist der Widerstand zusammengepresster Kohlen nach Durchleiten schwächerer Ströme dauernd vermindert; bei stärkerem Zusammenpressen durch Ströme über einer gewissen Grenze dauernd stark vermehrt, vielleicht in Folge der Verkettung leichter schmelzbarer Bestandtheile.

Bei längerer Einwirkung von Rothgluth steigt die Leitfähigkeit aller verkohlten organischen Substanzen von Null an, und zugleich vermindert sich der Wasserstoffgehalt. Bei höherer Temperatur steigt die Leitfähigkeit immer mehr, und der Wasserstoffgehalt nimmt immer weiter ab; so steigt z. B., wenn der Wasserstoffgehalt von 4,2 bis 0,175 Proc. abnimmt, die specifische Leitfähigkeit von 0 bis 0,012.

Mischt man fein vertheilten Graphit innig mit 20 Proc. Paraffin, so leitet die Masse ganz gut, auch durch das Innere; mit 30 Proc. Paraffin ist die Leitfähigkeit Null.

Je weniger fein die leitenden Graphittheilchen also vertheilt sind, desto besser leitet die Masse. Dasselbe soll auch für die immer stärker verkohlten und mehr und mehr aus reinem Kohlenstoff bestehenden Kohlen gelten²⁾.

d) Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur.

- 614** Der metallische Phosphor leitet schlecht, aber besser als der rothe. Der farblose isolirt. Nach Matthiessen (l. c.) ist die Leitfähigkeit des rothen Phosphors bei 20° gleich $74 \cdot 10^{-8}$ ($\text{Hg} = 1$).

Um den Widerstand von gelbem Phosphor zu bestimmen, schmolz Foussereau³⁾ denselben im U-Rohr, und schaltete ihn zugleich mit einem Graphitstrich auf einer Ebonitplatte in den Kreis einer mehrgliedrigen Säule ein. Ein Punkt der Säule wurde mit einem Punkte der Leitung zwischen Phosphor und Graphit durch ein Galvanometer verbunden, und letzterer so gewählt, dass im Galvanometer kein Strom floss. Dann verhielten sich die Widerstände derselben wie die elektromotorischen Kräfte der beiden Theile der Säule. Danach ist der Widerstand von gelbem Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure pro Cubikcentimeter bei 15° 84 000, bei 42° 15 600 Megohms, nach dem Schmelzen bei 25° 2,3 und bei 100° 0,34 Megohms.

- 615** Dass geschmolzener Schwefel leitet, hat Duter gezeigt, indem er sehr reine Schwefelkrystalle in einer Glasröhre zwischen zwei Platin-elektroden schmolz und letztere einmal mit den Polen einer 100 paarigen Volta'schen Säule, dann mit einem Lippmann'schen Elektrometer verband. Die Elektroden polarisirten sich dabei. — Dies könnte freilich auch von elektrostatischen Ladungserscheinungen herrühren.

¹⁾ Shelford Bidwell, Proc. Roy. London 35, 1, 1883; Beibl. 7, 710. —

²⁾ Bartoli, N. Cim. [3] 15, 203, 1884; Beibl. 9, 172. — ³⁾ Foussereau, Compt. rend. 97, 996, 1885; Beibl. 8, 130.

Indess gehen auch Ströme einer grossen Leydener Batterie zwischen sorgfältig von den Glaswänden isolirten Goldelektroden durch den Schwefel, wobei sich in einem in den Schliessungskreis eingeschalteten Kupfervitriolvoltameter beim Sieden des Schwefels Sauerstoff und Kupfer abschied ¹⁾.

Man kann bei diesen Versuchen indess nicht vorsichtig genug sein, da der Schwefel sehr häufig Spuren von Schwefelsäure enthalten kann.

Für messende Versuche schmolz Foussereau ²⁾ den Schwefel 616 zwischen zwei concentrischen Zinkelektroden in einem Reagirglase, verband die Elektroden mit den Polen einer Volta'schen Säule von der elektromotorischen Kraft E und den Belegungen eines Condensators, welcher mit den Elektroden eines Lippmann'schen Elektrometers communicirte. Ist die Zeit bis zur Ladung zum Potential e gleich t , sind ϱ_1 und ϱ_2 die Radien der Elektroden, h ihre Höhe, C die Summe der Capacitäten des Condensators und Elektrometers, so ist der specifische Widerstand $r = 2\pi hEt/Ce \log(\varrho_2/\varrho_1)$. Hiernach hat vorher geschmolzener und langsam erkalteter Schwefel bei $112,1^\circ$ den absoluten Widerstand 7,39, bei 69° 3930 Millionen Megohms pro Cubikcentimeter. Unter dieser Temperatur ist der Widerstand nicht mehr zu messen.

Prismatischer Schwefel nimmt mit der Zeit beim Trübbewerden einen geringeren Widerstand an (bei 17° nach einem und zwei Tagen 1170 und 705).

Octaëdrischer Schwefel zeigt bis etwa 80° zwischen Quecksilberelektroden keine Leitung. Geschmolzener leitet vierzimal besser. Von 114 bis 150° nimmt der Widerstand im Verhältniss von $9 : 1$ ab. Lässt man den Schwefel in Prismen erkalten und schmilzt ihn wieder, so ist sein Widerstand kleiner. Lässt man octaëdrischen Schwefel wiederholt in Prismen krystallisiren, so wird der Widerstand bei 115° halb so gross. Bei 160° , wo der Schwefel zähe wird, vermehrt sich wiederum der Widerstand, und bleibt beim Erkalten bis zum Schmelzpunkte grösser als vorher, und zwar um so mehr, je höher und länger der Schwefel vorher erhitzt und je schneller er unter 155° erkaltet wird, bei welcher Temperatur das umgekehrte Phänomen vor sich geht. Nach Wiederholung des Verfahrens kann der Schwefel beim Schmelzpunkte zwölfmal schlechter leiten als vorher. Ueberlässt man den so behandelten Schwefel sich selbst während einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur und schmilzt ihn wieder, so nimmt der Widerstand nur sehr langsam ab.

Beim Erhitzen in einem unten zugeschmolzenen, von einem Kupfer- 617 rohr daselbst umgebenen, etwa 30 cm langen Verbrennungsröhr zwischen Platinplatten ergab sich nach Monkman ³⁾ bei drei verschiedenen

¹⁾ Duter, Compt. rend. 106, 826, 1888; Beibl. 12, 536. — ²⁾ Foussereau, Compt. rend. 95, 216, 1888; Beibl. 7, 198. — ³⁾ Monkman, Proc. Roy. Soc. Lond. 46, 136, 1889; Beibl. 14, 526.

Darstellungen der absolute Widerstand von möglichst reinem Schwefel bei 300°: 282,5 bis 528,2, bei 350°: 56,5, bei 440°: 7,3 bis 8,0 Megohm. — Die Elektroden erschienen nach dem Versuch unverändert ¹⁾.

Bei allen diesen Versuchen ist wiederum ganz besonders darauf zu achten, dass der Schwefel nicht Schwefelsäure enthält, oder sich solche während der Versuche bildet.

- 618 Um einen etwaigen Einfluss des Lichtes auf Schwefel zu untersuchen ¹⁾, wurden zwei eckige Graphitstäbe in einer Glimmerzelle parallel neben einander gestellt, so dass der eine am Ende etwa 1 Zoll über den anderen hervorragte, und sie ihre Kanten im Abstände von 1 mm einander zukehrten. In die Zwischenräume wurde geschmolzener Schwefel gebracht und mit einem heissen Eisen möglichst dünn verstrichen.

Der eine Stab wurde abgeleitet, der andere mit einem geladenen Elektroskop verbunden. Die Ladung desselben fiel bei der Belichtung etwa im Verhältniss von 5 : 4 schneller als ohne dieselbe. Aehnliche Resultate wurden mit einem Quadrantelektrometer erhalten.

Indess sind die Versuche unsicher, da die Abnahmen im Licht und der Dunkelheit auch zuweilen gleich sind.

- 619 Ein zusammengeschmolzenes Gemisch von 20 Gewichtstheilen Schwefel und 9 Theilen Graphit vermehrt seinen Widerstand beim Erwärmen, und zwar schneller, als der Temperaturerhöhung entspricht.

Wird das Gemenge zwischen parallele Platindrähte (vergl. bei Selen die Einrichtung der Selengitter) gebracht, so ist es gegen strahlende Wärme sehr empfindlich. Beim Durchleiten kräftiger Ströme nimmt der Widerstand ab, ebenso vermindert sich der Widerstand der frisch bereiteten Präparate schnell mit der Zeit. Mischungen von Schellack oder Paraffin und Graphit verhalten sich ähnlich ²⁾.

- 620 Selen in glasigem, amorphen Zustande leitet nicht. Erhitzt man es indess längere Zeit auf 140°, so dass es in den körnigen grauen Zustand übergeht, so leitet es nach Hittorf ³⁾ nach der Abkühlung und dann nimmt sein Leitvermögen mit Erhöhung der Temperatur zu. Beim Schmelzen bei 217° C. sinkt seine Leitfähigkeit plötzlich bedeutend.

Bei ähnlichen Versuchen hat Siemens ⁴⁾ Selen in einem Specksteintiegel, in welchen seitlich zwei Kohlenstäbe als Elektroden eingesetzt

¹⁾ Monkman l. c. — ²⁾ Shelford Bidwell, Proc. Phys. Soc. London, 25. März 1882; Beibl. 6, 500. — ³⁾ Hittorf, Pogg. Ann. 84, 210, 1851. — ⁴⁾ Werner Siemens, Pogg. Ann. 159, 117, 1876; Berl. Monatsber. 1876, S. 95. Versuche über den Einfluss der Temperatur auf den Widerstand des Selens, welcher von 5 bis 30° im Verhältnisse von 1 : 0,4 abnimmt, von Sirks (Maandblad 10, Nr. 7, 1881; Beibl. 5, 526), und Bidwell, Phil. Mag. [5] 11, 302, 1881; Beibl. 5, 310. Wegen vieler dunkler Punkte in Betreff des Verhaltens des Selens müssen wir dieses Gebiet etwas ausführlicher behandeln. — Wir schliessen an die Untersuchungen über den Widerstand des Selens die unmittelbar damit zusammenhängenden über die elektromotorische Kraft desselben an.

waren, im Paraffinbade längere Zeit auf 280° erhitzt, dann schnell abgekühlt und so in den glasigen Zustand übergeführt. Wurde der Apparat in den Schliessungskreis einer Säule von 100 Daniell'schen Elementen mit einem sehr empfindlichen Spiegelgalvanometer gebracht und erwärmt, so zeigte sich erst bei 80° eine Ablenkung J , die bei höherer Temperatur stieg, wie folgt:

Temp.	80	162	200	215	Schmelzung	215 bis 250
J	0	870	152	120	70	bis 300 steigend.

Verblieb bei langsamem Abkühlen das vorher kürzere Zeit auf 150° erhitzte Selen im krystallinen Zustande, so zeigt das Galvanometer im Stromkreise bei erneutem langsamen Erwärmen und Erkalten folgende Ablenkungen:

Temp.	50	100	150	200	200 a)	203	203 b)		200	180	130
J	15	78	290	927	819	923	815		789	267	170

a) nach 15 Minuten, b) nach 50 Minuten.

Bei anderen Versuchen wurde, um grössere Stromintensitäten zu 621 erzielen, amorphes Selen zwischen 2 mal 10 einander parallele, 0,04 mm dicke und je 0,5 mm von einander abstehende Platindrähte gepresst, welche zwischen 0,7 mm von einander abstehenden Glimmerplatten lagen. Je die geraden und die ungeraden Drähte waren an ihren entgegengesetzten Enden mit einander verbunden und konnten so in den Schliessungskreis einer Säule eingefügt werden.

Bei zwei derartigen Selengittern ergab sich beim Erhitzen im Paraffinbade unter Anwendung von 6 Daniell'schen Elementen:

$t =$	100	200	nach 1 St.	2 St.	4 St.
I. $J =$	0	2720 (Max.)	1240	1090	1000
II. $J =$	0	2120 (Max.)	940	820	800

Darauf wurde das Präparat I. durch Einsenken in kaltes Petroleum schnell, II. im Paraffinbade langsam abgekühlt. Es ergab sich:

t	180	150	130	120	100	80	Luftt.	$1/2$ St.	24 St.
I. J	—	—	—	—	—	—	16450	14330	7710
II. J	1020	2460	5730	8320	17020	21280	—	—	6190

Wird also amorphes, nicht leitendes Selen erhitzt, so fängt es bei 622 80° an zu leiten und seine Leitfähigkeit nimmt schnell bei seiner Umwandlung in den körnig-krystallinen, grauen Zustand (150°) zu. Wird dieses Selen langsam erhitzt, so steigt seine Leitfähigkeit bis etwa 200° , wo es noch im festen Zustande allmählich eine Abnahme der Leitfähigkeit, offenbar in Folge einer neuen dauernden Veränderung, erfährt. Bei weiterem Erhitzen nach dem Schmelzen steigt dann wieder die Leitung. Bei der langsamen Abkühlung des genügend lange auf 200° erhitzten Selen nimmt seine Leitfähigkeit allmählich zu. Wird

es schnell abgekühlt, so erhält es eine weitaus (16 mal) grössere Leitfähigkeit als bei 200° , dieselbe sinkt aber mit der Zeit auf den gleichen Werth, wie bei langsamer Abkühlung. Ist das Selen nicht lange genug auf 200° erhitzt worden, so sinkt beim Abkühlen erst seine Leitfähigkeit und nimmt dann von einem einer um so höheren Temperatur entsprechenden Wendepunkte zu, je länger die Erhitzung gedauert hat. Nach sehr kurzer Erhitzung nimmt die Leitfähigkeit mit dem Erkalten regelmässig ab.

Man kann also annehmen, dass sich bei etwa 200° das körnige Selen in eine metallische, mit abnehmender Temperatur besser leitende Modification verwandelt. Bei der Abkühlung geht ein doppelter Process vor sich, einmal eine normale Zunahme der Leitung, wie bei den Metallen, dann zugleich eine langsame, durch Rückkehr in den krystallinen Zustand bedingte Abnahme der Leitfähigkeit, welche die erstere Zunahme mehr oder weniger compensiren kann. Diese Structuränderungen werden beim Erwärmen mehr oder weniger aufgehoben, wodurch die (wie bei den Metallen) normale Abnahme der Leitung in eine Zunahme verwandelt wird.

623 Wird amorphes Selen nicht direct auf 200° erhitzt, sondern durch längeres Erhitzen auf 100° vorher in den körnigen Zustand übergeführt, so tritt die Umwandlung bei 200° nicht oder viel schwächer ein. Ebenso geht geschmolzenes und nachher lange Zeit auf 200 bis 210° erhaltenes Selen, wobei es nur sehr langsam erstarrt, mit Zunahme der Temperatur leichter direct in den metallisch leitenden Zustand über.

Nach jeder Temperaturänderung sinkt erst schnell, dann langsam und dauernd die Leitfähigkeit des umgewandelten Selen. Wird es nach einer Abkühlung auf die frühere Temperatur gebracht, so ist seine Leitfähigkeit zuerst geringer als vorher, und steigt dann, aber nie ganz auf die frühere Grösse. War es lange auf der niederen Temperatur, so dass die Leitfähigkeit allmählich unter die der höheren Temperatur zukommende gesunken ist, so kann die Temperaturerhöhung vorübergehend in normaler Weise eine Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge haben, welche aber bald wieder sinkt.

Bei sehr niederen Temperaturen (-15°) nimmt das umgewandelte metallische Selen ganz die Eigenschaften des krystallinen an.

Beim krystallinen Selen treten diese Anomalien nicht auf, es nimmt bei Temperaturänderungen erst schnell, dann langsam die der jeweiligen Temperatur zukommende Leitfähigkeit an.

624 Bei diesen Versuchen und den folgenden kann übrigens auch noch ein doppelter Einfluss wirken; einmal die Aenderung des Selen selbst, dann eine Aenderung an den Contactstellen mit den Elektroden. In der That zeigte Sabine¹⁾, als er in ein Selenstück von 0,1 cm Dicke,

¹⁾ Sabine, Phil. Mag. [5] 5, 401, 1878; Beibl. 3, 434.

0,5 bis 1 cm Breite und 2 bis 3 cm Länge parallele Platindrähte 1 ... n einlegte, und die Widerstände zwischen den Drähten 1 2, 2 3, 1 3 ... nach der Wheatstone'schen Methode bestimmte, dass beim Erwärmen von $7,5$ bis 32° der Widerstand des Selen von 98 bis $166 \cdot 10^3$, der der Verbindungen von 20 bis $31 \cdot 10^3$ Ohm stieg.

Auch beobachtete J. Moser¹⁾, dass das auf Kupferplatten geschmolzene Selen beim Erstarren abblätterte, wobei sich die Contactschicht durch Kupferselen bläulich gefärbt zeigte, so dass dann die Contacte beim Erwärmen und Abkühlen mehr oder weniger innig werden können. Hierdurch könnten die vorher beschriebenen Versuche wesentlich getrübt werden²⁾. Durch Anwendung von Kohlenelektroden dürfte diese Fehlerquelle zu beseitigen sein.

Mit wachsender elektromotorischer Kraft der Säule, welche 625 den durch das Selen fließenden Strom liefert, nimmt die Leitfähigkeit des Selen zu, wie zuerst Adams³⁾ beobachtete. Analog fand Siemens bei Anwendung einer grösseren Anzahl $n = 1 - 9$ gleicher Daniell'scher Elemente die Ausschläge J eines in den Stromkreis eingefügten Galvanometers bei einem bei 205° modificirten Selengitter, welches durch auf 0° erhaltenes Petroleum gekühlt war:

$n = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	1
$J = 98$	196	298	400	507	615	726	838	950	98
$n \cdot 98 = 98$	196	294	392	490	888	686	784	882	98

Bei dem sehr grossen Widerstande des Selen hätte die Intensität der Zahl der Elemente proportional sein sollen. — Es mag dahingestellt bleiben, wie weit hier die durch die Erwärmung des Selen und der Leitungsdrähte vermehrte Innigkeit des Contactes an den Berührungstellen mitwirkt.

Die Leitfähigkeit des krystallinischen Selen nimmt dem entsprechend 626 nach Werner Siemens (l. c.) durch einen hindurchgeleiteten Strom mit der Zeit zu; die des Selen, welches bei 200° verändert ist, dagegen ab. Fig. 201 (a. f. S.) zeigt die Veränderung des krystallinischen Selen (A) mit der Zeit durch den Strom von 12, und die des bei 200° modificirten (metallischen) Selen (B) durch den von drei Daniell'schen Elementen. Die Zeit ist in Minuten auf der Abscissenaxe, die Intensität des durch das Selen gehenden Stromes auf der Ordinatenaxe aufgetragen.

Der Strom wirkt also auf die beiden Modificationen des krystallinischen Selen gerade wie die Erwärmung im entgegengesetzten Sinne. Indess kann die durch den Strom erzeugte Erwärmung nicht secundär

¹⁾ J. Moser, Phil. Mag. [5] 12, 212, 1881; Beibl. 5, 681, 1881. — ²⁾ Dass indess die Erwärmung allein die beim Selen beobachteten Erscheinungen nicht erklärt, s. §. 637. — ³⁾ Adams, Phil. Trans. 157; auch Pogg. Ann. 159, 621, 1876; Phil. Mag. [5] 1, 155.

die Ursache der Aenderung sein, da sie sonst dem Quadrat der Stromstärke proportional sein und durch äussere Abkühlung vermindert werden müsste.

- 627 Bei längerem Durchleiten von Strömen ergeben verschiedene Selen-
gitter grosse Unregelmässigkeiten. Einige zeigen nach Siemens l. c.
keine Eigenthümlichkeiten, andere zeigen nach Loslösung von der
Säule bei Verbindung ihrer Elektroden mit einem Galvanometer einen
dem ursprünglichen Strome entgegengerichteten Polarisationsstrom. An
frisch bei 200° umgewandelten Selengittern beobachtet man dies schon

Fig. 201.

bei schwachen primären Strömen. Dadurch sinkt während
des Hindurchleitens des Stro-
mes die Intensität allmählich.
Kehrt man aber die Stromes-
richtung um, so erscheint in
einzelnen Fällen anfangs ein
sehr kleiner Ausschlag, der
dann aber auf einen hohen
Werth (bis auf das 1000fache)
steigt und nachher wieder auf
den früheren kleinen Betrag
sinkt. Dieser leichtere Durch-
gang des entgegengerichte-
ten Stromes ist zuerst von
Adams¹⁾ beobachtet.

Sind die Berührungs-
flächen des umgewandelten
Selens mit den Elektroden
sehr ungleich, ist also z. B.

nach Siemens ein 0,5 mm dickes, bei 200° umgewandeltes Selenplättchen
beiderseits mit Drahtgittern bedeckt, deren 0,03 mm dicke Platindrähte
bezw. zu 20 in $\frac{1}{2}$ und zu 10 in 1 mm Abstand mit einander verbunden
sind, so ist die Leitfähigkeit des Selens doppelt so gross (1 : 0,49 bis 0,67),
wenn das weite Gitter als positive Elektrode dient, als bei umgekehrter
Leitung. Bei dem krystallinischen Selen zeigt sich diese Erscheinung nicht.

Hiernach scheint also der positive Strom leichter von einer kleinen
zu einer grossen Elektrode überzugehen, als umgekehrt. Nach Braun²⁾
gilt dies aber nur für mittlere Dimensionen. Zwischen einem Platinblech
und einer sehr kleinen Elektrode, einer Wollaston'schen Spitze oder
einem sehr feinen Platindraht geht er leichter von der Fläche zu letz-
terem. — Die Erscheinungen sind also sehr unbestimmt und können
durch die §§. 624 und 637 erwähnten Störungen beeinflusst sein.

¹⁾ l. c. Vergl. auch Sabine, l. c. — ²⁾ Braun, Wied. Ann. 1, 95, 1877.

Endlich vermehrt sich nach den von Sale bestätigten Beobachtungen 628 von Mai¹⁾ durch die Beleuchtung die Leitfähigkeit des Selens.

Schon im diffusen Tageslicht kann die Intensität eines durch eine krystallinische Selenplatte oder -Stange geleiteten Stromes, d. h., da gegen ihren Widerstand der der übrigen Leitung verschwindet, ihre Leitfähigkeit bis auf das Doppelte und Dreifache, ja im directen Sonnenlicht bis auf mehr als das Zehnfache steigen, während sie im Dunkeln, sowie innerhalb der dunklen Wärmestrahlen unverändert bleibt²⁾.

Die Wirkung verschiedener Theile des Spectrums auf eine in einem 629 mit Schieber versehenen Kasten befindliche Selenplatte von bezw. 37, 12,6 und 0,12 mm seitlichen Dimensionen beobachtete Sale³⁾, indem er an den Enden der Platte Platindrähte befestigte und sie so in die Wheatstone'sche Drahtcombination brachte. Die Widerstände, bezogen auf 10^3 Ohm als Einheit, waren im

					Dicht	Roth	Ultra-	Diffuses		
Dunkel	Violett	Roth	Orange	Grün	am Roth	Mitte	roth	Licht	Dunkel	
330	279	256	277	278	220	255	228	270	310	

Die Abnahme des Widerstandes ist also dicht am Roth im hellen Theil des Spectrums am grössten, so dass nicht die Erwärmung des Selens durch die Lichtstrahlen die Abnahme des Widerstandes bedingt. Dies lässt sich nach Rosse⁴⁾ auch dadurch zeigen, dass man zwischen die Lichtquelle und das Selen eine Alaunplatte bringt. Die Wirkung wird nicht wesentlich vermindert.

In ähnlicher Weise wirkt eine dunkel brennende Bunsen'sche Gasflamme kaum; wird sie durch Abschluss der Luft leuchtend, so wirkt sie sehr stark. Auch nimmt der Widerstand der Selenpräparate durch Erwärmen im dunklen Raume um einige Grade zu, erst bei stärkerer Temperaturerhöhung ab⁵⁾. — Auch den Einfluss des Mondlichtes kann man nachweisen⁶⁾.

Bei Beleuchtung von Selengittern durch Lampen aus verschiedenen 630 Entfernungen nimmt nach Versuchen von W. Siemens⁷⁾ und Adams⁸⁾ die Leitfähigkeit des Selens annähernd proportional der Quadratwurzel der Lichtstärke zu.

Mit der Dauer der Beleuchtung wächst die Leitfähigkeit der aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand bei etwa 100° übergeführten Selenplatten um so langsamer, je mehr bei der Umwandlung

¹⁾ Publicirt von Willoughby Smith, Silliman's Journal 5, 301, 1873. —

²⁾ Werner Siemens, Berl. Monatsber. 1875, S. 280; Pogg. Ann. 156, 334, 1875. —

³⁾ Sale, Phil. Mag. [4] 47, 216, 1874; Pogg. Ann. 150, 333. Siehe auch Draper und Moss, Chem. News 33, 1, 1876. — ⁴⁾ Earl of Rosse, Phil. Mag. [4] 47, 161, 1874. — ⁵⁾ Shelford Bidwell, Phil. Mag. [5] 15, 31, 1882; Beibl. 7, 1398. —

⁶⁾ Adams, Proceed. Roy. Soc. 23, 535, 1875; 24, 163, 1875; 25, 113, 1876; Phil. Transact. 167, 313, 1877; Pogg. Ann. 159, 629. — ⁷⁾ W. Siemens, Pogg. Ann. 156, 334; Wied. Ann. 2, 534, 1877. — ⁸⁾ Adams, l. c.

eine Temperaturerhöhung über 100° verhindert wird. Sie wächst also bei einer langsam in einem Petroleumbade bis 100° erhitzten und längere Zeit auf dieser Temperatur erhaltenen Platte langsamer, als bei einer in 100° warmes Petroleum plötzlich eingetauchten. Im Dunkeln kehren die Platten allmählich auf ihre frühere Leitfähigkeit zurück.

Das bei 200 bis 210° umgewandelte metallische Selen erreicht dagegen bei der Beleuchtung schon nach wenigen Secunden das Maximum seiner Leitfähigkeit. Bei längerer Beleuchtung nimmt dieselbe wieder allmählich ab bis zu einem Minimum. (Bei dem bei 100° umgewandelten Selen findet dies, wenn überhaupt, sehr langsam statt.)

Wegen dieser Unregelmässigkeiten ist das oben ausgesprochene Gesetz in Betreff der Aenderung der Leitung mit der Lichtstärke nicht immer zutreffend:

Liegt wie gewöhnlich das Drahtgitter etwas näher an der einen Oberfläche des Selens, so ist die Wirkung bei Bestrahlung derselben zwei- bis dreimal so gross, als bei der der anderen Oberfläche. Die Wirkung dringt also nur wenig tief in das Innere ein.

631 Die Selenpräparate sind gegen Lichteindrücke äusserst empfindlich, so dass sie schon durch Fluorescenzlicht verändert werden können. So setzte Obach ¹⁾ ein am Ende einer geschwärzten Messingröhre befestigtes Selenpräparat von Siemens den Strahlen einer mit phosphorescirenden Substanzen bestrichenen Glasplatte von 30×20 cm Oberfläche aus, welche ihm in einer Entfernung von etwa 60 cm in einer dunklen Schachtel gegenüber gestellt war. Die Glasplatte wurde durch folgende Lichtquellen zur Fluorescenz gebracht, wobei die Zunahme der Leitfähigkeit in Procenten die daneben stehende war:

1) Licht von der Decke des halbdunklen Zimmers, einige Minuten	0,7
2) Licht bei mässiger Helligkeit, 15 Minuten	2,4
3) Himmelslicht, 5 Uhr Nachmittags, einige Minuten	4,6
4) Licht von einigen hell brennenden Magnesiumblechen	5,1
5) Sonnenlicht, 2 Minuten	7,8
6) Sonnenlicht, 5 Minuten	6,3

Die Platte wirkte auf das Selen unmittelbar nach der Erregung. Nach einigen Minuten war die Wirkung viel kleiner (bei Versuch 3 nach 5 Minuten nur $\frac{1}{6}$). Die Abnahme der Wirkung in Versuch 6 im Vergleich zu Versuch 5 beruht wohl auf der Erwärmung. War die Glasplatte 2 Stunden bestrahlt, so zeigte sie keine Wirkung. — Wurden von einem 15 cm von der Glasplatte entfernten Magnesiumband 1, 3, 10, 20, 30 cm in bezw. 2, 3, 5, 12, 21 Secunden verbrannt, so betrug die Zunahme der Leitfähigkeit des Selens 0,8, 1,8, 2,4, 2,8, 3,4 Proc. Bei Erregung der Glasplatte durch Verbrennen eines Magnesiumbandes von

¹⁾ Obach, Nature **22**, 496, 1880; Beibl. **5**, 139.

20 cm Länge in 200, 150, 100, 50 cm Entfernung war die Aenderung der Leitfähigkeit des Selen nahe umgekehrt proportional der Entfernung oder der Quadratwurzel der Helligkeit (entsprechend den früheren Beobachtungen von Siemens). Ging das Phosphorescenzlicht durch weisses, blaues, grünes, rothes oder gelbes Glas, so war die Wirkung im ersten Falle unverändert, in den anderen nur $\frac{6}{7}$, $\frac{1}{7}$ und Null. 350 qcm der phosphorescirenden Platte wirkten auf das Selen ebenso stark, wie 0,0014 Normalkerzen (unter Annahme des oben gefundenen Gesetzes über den Einfluss der Entfernung).

Geht directes Licht vor dem Auffallen auf das Selen durch eine Lösung von Selen in Schwefelsäure, so nimmt nach Forssmann¹⁾ der Widerstand des Selen stärker ab, als bei directer Beleuchtung; ebenso, wenn auch nur sehr wenig deutlich, bei Anwendung einer ganz undurchsichtigen Lösung von Chromchlorid und Chamäleonlösung, während grosse Gläser voll Lösung von Kupferchlorid die Wirkung schwächen. 632

Ist eine Selenstange den durch Kupferchloridlösung hindurchgegangenen Strahlen ausgesetzt gewesen und wird die Lösung entfernt, so steigt die Stromstärke sehr schnell über den Werth bei directer Bestrahlung; bei Lösung von Chromchlorid tritt das Umgekehrte ein. Forssmann nimmt deshalb an, die Molecüle würden durch das durch die Lösungen gegangene Licht gedreht, wobei die Molecularkräfte entgegenwirkten. Bei Entfernung der Lösungen bliebe die Gegenwirkung bestehen, die dann die Theilchen über ihre normale Gleichgewichtslage ohne die Mitwirkung der Lösung hinausdrehte.

Die Veränderungen der Leitfähigkeit des Selen bei der Bestrahlung gehen äusserst schnell vor sich. Sie sind die gleichen, mag man dasselbe durch eine 12 bis 15 mal durchbrochene Sectorenscheibe beleuchten lassen oder dabei das Verhältniss der durchbrochenen und vollen Sectoren im Verhältniss von 1 : 7 bis 3 : 1 ändern²⁾. Schaltet man daher ein Selengitter in den Schliessungskreis einer Kette und eines Telephons ein, und lässt auf das Selen einen schnell intermittirenden Lichtstrahl fallen, so hört man in dem Telephon den der Zahl der Intermittenzen entsprechenden Ton. Nach Graham Bell³⁾ werden die zur Darstellung eines solchen Selenphotophons erforderlichen Selenzellen hergestellt, indem eine Messingplatte mit vielen Löchern von einer zweiten, welche mit entsprechenden, in die Löcher hineinragenden conischen Stiften versehen ist, durch eine Glimmerplatte getrennt wird. Die Stifte liegen 633

¹⁾ Forssmann, Wied. Ann. 2, 513, 1877. — ²⁾ Bellati und Romanese, Atti del R. Ist. Venet. [5] 7, 1881; Beibl. 6, 116. — ³⁾ Graham Bell und Sumner Tainter, Sillim. J. [3] 22, 305, 1880; Beibl. 5, 142; siehe auch Ant. Breguet, Compt. rend. 91, 595, 1880. Auch Brown, Sargent, Paiva, Le télescope électrique, Oporto 1880, und Senlicq, Mondes 48, 90, 1879; Beibl. 3, 294.

dicht an die Ränder der oberen Platte an, namentlich an ihrer obersten Fläche, ohne sie indess zu berühren. Zwischen erstere und letztere wird Selen gebracht, indem eine heisse Selenstange hinüber gerieben wird. — Eine andere Form der Zelle besteht aus einer grossen Zahl Metallscheiben, die durch etwas kleinere Glimmerplatten von einander getrennt sind. Die Räume zwischen den Metallscheiben über den Glimmerplatten sind mit Selen gefüllt. Die Apparate werden über einer Gaslampe erhitzt, bis die glänzende Oberfläche des Selen trübe wird und es eine körnige Structur annimmt, bezw. gerade zu schmelzen beginnt. Die Krystalle ordnen sich dann ähnlich wie Basalt säulenförmig an.

Weinhold ätzt in eine einige Centimeter lange Glasröhre von 1,5 mm Wandstärke mittelst Flusssäure eine zweigängige Schraubenlinie ein, deren Steigung etwa 0,8 mm ist und in welcher der Abstand der beiden Windungsreihen 0,4 mm beträgt. Er windet in dieselbe zwei Messingdrähte von 0,3 mm Durchmesser, deren ringförmig gebogene Enden auf zwei an die Enden der Röhre angesetzte Glaszapfen geschoben werden, und füllt den Zwischenraum zwischen den Messingdrähten mit Selen, indem er erst die Glasröhre mit den Drähten in einer Gasflamme bis eben zum Anlaufen der Drähte erhitzt und sie dann unter beständiger Drehung der Länge nach mit einem 4 bis 5 mm dicken Selenstäbchen reibt. Nach dem Erkalten wird der Apparat langsam in einem Luftbade auf 180° erhitzt¹⁾. — Mercadier²⁾ windet auf zwei parallele, mit Amianthpapier umwickelte, von einander isolirte Messingplatten von einer doppelten Schraube aus zwei parallele Platindrähte im Abstände von 1 mm, deren Enden er an die Messingbleche löthet. Der Apparat wird hinlänglich erhitzt und mit einem Selenstabe bestrichen, so dass sich eine Selenschicht zwischen den Spiralen bildet, und in einem durch eine Glasplatte geschlossenen Kasten befestigt. Man kann durch Aenderung der Steigung der Doppelschraube den Widerstand bis auf 100 000 Einheiten steigern.

- 634 Der eine oder andere dieser Apparate wird mit einem oder zweien vor beide Ohren zu haltenden Telephonen und einer Säule zu einem Schliessungskreise vereint. Um Tonschwingungen zu übertragen, wird z. B. eine ihr Licht auf das Selen werfende Flamme nach Art der oscillirenden Flammen von König durch Töne in Schwingungen versetzt. Bei einer anderen Einrichtung wird die Stimme des Sprechenden gegen die Hinterseite einer dünnen versilberten Glimmerplatte, oder eines eben solchen Deckglases geleitet, von letzteren das durch eine Linse concentrirte Licht einer Flamme reflectirt und durch eine zweite Linse oder einen Reflector auf das Selen gelenkt. Man kann so bis auf 2 km Ent-

¹⁾ Aehnlich auch Kalischer, Rep. d. Physik 17, 563, 1881. — ²⁾ Mercadier, Compt. rend. 105, 801, 1887; Beibl. 12, 370. Eine ältere Einrichtung s. Compt. rend. 92, 789, 1881; Beibl. 5, 467.

fernung Töne hören. Die articulirte Sprache kann durch Hydroxygenlicht oder auch eine Cerosinlampe übertragen werden.

Entsprechend den oben gemachten Angaben vermindert sich die Wirkung kaum, wenn Alaunlösung oder Schwefelkohlenstoff in den Gang der Strahlen gebracht wird; eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff hindert sie bedeutend, aber nicht ganz, ebenso ein scheinbar dunkler Kautschukstreifen. Die gelben Strahlen wirken am stärksten, weniger die rothen und ultraroth. Die blauen und violetten sind wirkungslos¹⁾. Eventuell können hierbei wiederum ausser der Aenderung der Leitfähigkeit des Selen's Aenderungen der Contactstellen mit den Elektroden durch die abwechselnden Erwärmungen ins Spiel kommen, welche ähnlich wie beim Mikrophon wirken könnten²⁾.

Hat man das im Dunkeln aufbewahrte Selen nach dem Durchleiten 635 und Oeffnen eines Stromes mit einem Galvanometer verbunden und dann beleuchtet, so nimmt nach Adams³⁾ in einzelnen Fällen der vorhandene Polarisationsstrom ab und kann sich sogar umkehren. Wird ein Stück Selen, welches diese Erscheinung zeigt, direct mit dem Galvanometer verbunden, an dem es keinen Ausschlag giebt, und dann durch eine Kerze beleuchtet, so zeigt sich ein Ausschlag, der im Dunkeln wieder verschwindet.

Auch die Richtung der Bestrahlung eines vom Strome durchflossenen 636 Selenpräparates ist von Einfluss. Korda⁴⁾ verwendete ein Selenpräparat, gebildet aus zwei in einander geschobenen, von einander isolirten Kupferkämmen, deren Fläche mit Selen bestrichen und mit einem Stück platinirten Platinglases zugedeckt war, durch welches das Licht auf das Selenpräparat fiel. Diente ersteres in letzterem als die eine Elektrode, so lief der Strom parallel zu den Lichtstrahlen; dabei waren bei Beleuchtung die Widerstände sehr verschieden, z. B. bei einem Präparat 50 000 und 30 000, bei einem anderen 80 000 und 27 000 Ohm. Dienten aber die Kämme als Elektroden, verlief also der Strom senkrecht zu den Lichtstrahlen, so war die Differenz viel kleiner, der Widerstand war bei dem zweiten Präparate 30 000 und 21 000 Ohm.

Auch in ganz frischen Stücken angelassenen Selen's wird 637 zuweilen durch die Bestrahlung (z. B. durch Drummond'sches Licht) ein Strom erzeugt. Indess sind verschiedene Stücke, ja auch verschiedene Stellen desselben Stücks, sehr verschieden empfindlich. Meist geht der Strom von den beleuchteten zu den unbeleuchteten Stellen, zuweilen aber auch in umgekehrter Richtung⁵⁾.

¹⁾ Mercadier, Compt. rend. 92, 705, 1881; Beibl. 5, 747. — ²⁾ J. Moser, l. c. — ³⁾ Adams und Day, Proceed. R. Soc. 25, 113, 1876. — ⁴⁾ Korda, J. de phys. [2] 8, 331, 1889; Beibl. 14, 50. — ⁵⁾ Aehnlich auch Kalischer, Naturf. 14, 137, 1881; Beibl. 5, 607, welcher hierdurch an einem Selenpräparat von Weinhold bei alternirender Beleuchtung und Verbindung des Selenpräparates mit einem Telephon Töne erzeugt.

Diese Ströme können nicht durch Erwärmung der Contactstellen des Selen mit dem Platin erzeugt sein, da eine solche, wenn z. B. das Licht durch eine Linse auf die eine oder die andere derselben geworfen wird, stets einen Strom vom Selen zum Platin durch die Contactstelle erzeugt. — Wohl aber könnten sie von Ungleichheiten im Selen selbst herrühren. Wird eine unhomogene Stelle durch das Licht getroffen und dadurch etwa eine Umwandlung der einen daselbst befindlichen Selenmodification hervorgerufen, so kann hierdurch etwa ein thermoelektrischer Strom erzeugt werden.

Wird durch ein Stück Selen, welches einen nur geringen Widerstand darbietet, ein schwacher Strom geleitet und dasselbe an der Eintrittsstelle der positiven Elektrizität bestrahlt, so wird der Strom verstärkt, bei Bestrahlung an der Austrittsstelle geschwächt.

Hier können ebenfalls viele secundäre Umstände einwirken.

- 638 In einer anderen Art, wie durch die Selengitter, stellt Fritts¹⁾ lichtempfindliche Selenpräparate dar. Er schmilzt auf einer Metallplatte eine dünne Schicht von Selen, welches sich zum Theil mit der Metallplatte verbindet, und event. durch Erhitzen krystallinisch gemacht wird. Die Schicht wird mit einem nicht von ihr angreifbaren Stempel, z. B. von Stahl, festgepresst und mit einem dünnen, für Licht durchlässigen Goldblatt bedeckt. Bei senkrechter Bestrahlung des letzteren durch Sonnenlicht und Verbindung desselben, sowie der Grundplatte mit einem Galvanometer erhält man einen während der Zeit der Beleuchtung andauernden, durch ein zwischen dem Goldblatt und der Grundplatte eingeschaltetes Galvanometer nachweisbaren Strom in der Richtung der Lichtbewegung durch das Selen. Die Potentialdifferenz, bezw. Stromstärke J scheint nach W. Siemens²⁾ proportional der an einem Bunsen'schen Photometer gemessenen Lichtstärke H (in Normalkerzen) zu sein. So ist z. B., wenn $H = 6,4—9,9—12,8—16,8$ ist, $J = 18—30—40—48$. Dunkle Wärmestrahlen geben keine Wirkung, thermoelektrische Erregungen sind also ausgeschlossen. Bei Beleuchtung durch diffuses Tageslicht wächst ebenfalls die elektromotorische Kraft entsprechend der Stärke der Beleuchtung.

- 639 Die Ursache dieser Erscheinung sieht Fritts in einer directen Umwandlung der Lichtbewegung in eine Elektrizitätsbewegung, was kaum anzunehmen ist. — Nach Bidwell³⁾ sollte reines Selen ein Nichtleiter sein, durch Contact mit den Elektroden, z. B. von Kupfer in Folge von Bildung von Selenkupfer, welches sich durch die ganze Masse verbreitete, aber elektrolytisch leitend und lichtempfindlich werden. Letzteres

¹⁾ Fritts, Proceed. American. Assoc. 1884. — ²⁾ W. Siemens, Ber. d. Berl. Akad. 8, 147, 1885; Beibl. 10, 115. — ³⁾ Shelford Bidwell, Phil. Mag. [5] 20, 178, 1885; Beibl. 9, 674; Electrician 26, 213, 1890; Beibl. 15, 361.

wäre also zur Lichtempfindlichkeit erforderlich. — Meist werden die nach Art der Siemens'schen Selenzellen construirten Elemente mit Kupferdrähten mit der Zeit unempfindlich, wobei ihr Widerstand bedeutend abnimmt. Der Widerstand der empfindlich bleibenden bleibt sehr hoch. Beim Durchleiten von starken Strömen nimmt der Widerstand bis auf $\frac{1}{60}$ ab, und die Zellen werden dabei unempfindlich. Dabei häufen sich rothe Selenmassen und weisse Ballen an der positiven Elektrode an. Dadurch würde sich auch die Polarisation von Selenzellen beim Durchgange des Stromes erklären (s. das Verhalten der Schwefelmetalle w. u. Weitere Versuche wären wünschenswerth.

Von Uljanin¹⁾ stellt die Präparate zweckmässiger in folgender 640 Weise her. Zwei einseitig platinirte Glasplatten (Platinspiegel) werden auf einer Eisenplatte erhitzt, auf die Platinseite der einen wird Selen gestrichen und die andere nach Zwischenlegen von schmalen, 0,05 bis 0,15 mm dicken Glimmerstreifen an den Rändern mit ihrer Platinseite so hinaufgepresst, dass auf gegenüberliegenden Seiten die platinirten Ränder der Platten überstehen. Daran werden Messingplatten als Elektroden gelöthet. Dann wird das mit Drähten zusammengebundene Präparat nach Siemens in einem Paraffinbade auf die von Kalischer²⁾ angegebene Temperatur an 195° längere Zeit wiederholt erhitzt. Nur auf 100° erhaltene Präparate sind unwirksam, ebenso nach Kalischer³⁾ solche, welche längere Zeit auf 200 bis 210° erhitzt sind. Im Sandbade erhitzte Präparate sind unregelmässig, auch zeigen sie unter dem Mikroskope eine unregelmässigeren Structur.

Wird ein solches Selenpräparat mit einem Capillarelektrometer verbunden und in einem mit einer Oeffnung versehenen Kasten unter Zwischenschaltung von Alaunlösung von der einen Seite durch Sonnenlicht oder aus verschiedenen Entfernungen durch elektrisches Bogenlicht beleuchtet, so erweist sich die bestrahlte Fläche wiederum negativ geladen (wie der Zinkpol der Kette). Die Potentialdifferenz der beiden Seiten des Präparates verschwindet sofort bei der Verdunkelung. Sie vermindert sich mehr oder weniger bei Bestrahlung der Platte von beiden Seiten. Bei Beleuchtung von verschiedenen Entfernungen, bzw. durch zwei gegen einander verschieden stark gedrehte Nicol'sche Prismen ist sie proportional der Stärke der Belichtung und am grössten im Prismenspectrum im Gelbgrün bis Grün, sehr gering im Ultraroth und Ultraviolett. Die grösste beobachtete elektromotorische Kraft betrug 0,12 Volt im Sonnenlicht.

Der Widerstand der Präparate wurde, wie am Galvanometer beobachtet wurde, bei der Beleuchtung bis zu 9mal kleiner. Indess ist kein Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Erregbarkeit und Widerstandsempfindlichkeit aufzufinden. Beide nehmen mit der Zeit ab und

¹⁾ Von Uljanin, Wied. Ann. 34, 241, 1888. — ²⁾ Kalischer, Wied. Ann. 35, 397, 1886. — ³⁾ Vgl. auch Kalischer, Wied. Ann. 37, 328, 1889.

sind gewöhnlich durch Wechselströme eines kleinen Inductoriums wieder zu vergrössern, wobei der Widerstand wächst. Erwärmung wirkt der Lichtwirkung gerade entgegen, wie mit und ohne Anwendung von Alaunlösung zu constatiren ist, wodurch die Messung der elektromotorischen Erregung durch das Licht mittelst des Galvanometers complicirt wird. Die Polarisation der Selenzellen durch einen hindurch geleiteten Strom, auch im Dunkeln, hat keinen Zusammenhang mit ihrer elektromotorischen Erregbarkeit durch das Licht.

- 641** Das Selen kann bei diesen Versuchen zwischen verschiedenen Elektroden bei der Belichtung nach Kalischer ¹⁾ als elektrolytischer, elektromotorisch wirksamer Leiter thätig sein.

Parallele Drähte, z. B. von Kupfer und Zink, waren einander parallel um einen Streifen eines schmalen Schleifsteins gewunden. Auf der einen Seite des letzteren war zwischen die Drähte Selen eingeschmolzen, welches etwa 6,3 bis 9,6 qcm Oberfläche darbot. Das Präparat wurde event. wiederholt eine halbe Stunde auf 190 bis 195° erhitzt und langsam abgekühlt. Beim Belichten mit Sonnenlicht, Magnesium- oder Kalklicht zeigt ein mit den Drähten verbundenes Galvanometer einen Strom an. Derselbe hat ebenso wie in Combinationen von Kupfer-Messing, Zink-Messing, Kupfer-Platin, die gleiche Richtung, wie bei gewöhnlichen Elementen, z. B. vom Zink durch das Selen zum Kupfer u. s. f. Die Strahlung der Bunsen'schen Flamme genügt selten. Beim Aufhören der Belichtung hört auch die elektromotorische Kraft auf.

Auch bei Selenzellen mit gleichen Metalldrähten erhält man beim Belichten schwächere, elektromotorische Kräfte, die aber jedenfalls nur von ungleicher Belichtung beider Drähte oder Ungleichheiten derselben herrühren können.

- 642** Leitet man durch eine derartige Selenzelle einen Strom ²⁾ und lässt momentan Licht, z. B. Tageslicht, hinauf fallen, so ändert sich seine an einem eingeschalteten Galvanometer abgelesene Intensität, und nach dem Verdunkeln geht der Strom nur allmählich auf seine frühere Stärke zurück. Die Belichtung hat hier also eine Nachwirkung. Da eine eingeschaltete Alaunlösung, oder die Einfügung der Selenzelle in ein von aussen abgekühltes Glasrohr die Erscheinung nicht ändert, so rührt die Nachwirkung nicht von Erwärmung her. Sie dauert um so länger an, je stärker und je länger die Belichtung gewirkt hat. Der Strom kann ohne Aenderung der Nachwirkung während derselben andauern, oder nach dem Belichten geöffnet werden.

- 643** In einer anderen Weise hat Righi ³⁾ die Aenderung des Contactpotentials zwischen einem Metalle und dem modificirten Selen bei der Belichtung nachgewiesen.

¹⁾ Kalischer, Wied. Ann. 31, 101, 1887. — ²⁾ Kalischer, l. c. — ³⁾ Righi, Studi offerti dall' Università Padovana alla Bolognese nell' VIII^o.

Eine durch Erhitzen auf 100 bis 200° mit krystallinischem Selen bedeckte, 6 cm im Durchmesser haltende Messingplatte ist in verticaler Lage und durch eine Ebonitsäule isolirt an einem Hebel befestigt. Vor derselben ist vertical in sehr geringem Abstände ein mit der Erde und dem einen Quadrantenpaar eines Elektrometers verbundenes Metalldrahtnetz angebracht und vor letzteres eine grosse, ihm parallele Glasplatte zum Abschneiden der ultravioletten Strahlen. Die Selenplatte wird mit den anderen Quadranten verbunden. Verbindet man sie mit dem Drahtnetz, so erweist sie sich beim Zurückschlagen mittelst des Hebels negativ. Ist das Selen vorher bestrahlt, etwa durch eine 12 bis 15 cm entfernte Gasflamme, so nimmt der Ausschlag zu, das Selen ist stärker elektronegativ. Lässt man die Selenplatte unverändert an ihrer Stelle, leitet sie momentan ab, isolirt sie wieder und bestrahlt sie durch das Netz, so erhält man sofort eine positive Ablenkung am Elektrometer, indem die Potentialdifferenz zwischen dem Selen und der Metallplatte durch die Bestrahlung des Selens sich ändert, letzteres wieder negativer wird.

Wird das Selen während der Bestrahlung momentan abgeleitet, dann isolirt und die Bestrahlung aufgehoben, so erhält man eine etwa gleiche, aber entgegengesetzte Ablenkung, welche langsamer zu ihrer definitiven Höhe ansteigt, während die Ablenkung bei der Bestrahlung sofort vollständig eintritt. Die Modification des Selens durch das Licht bildet sich also sofort und verschwindet nur langsam.

Die Ablenkungen bei den letzterwähnten Versuchen und die Differenz der Ablenkungen bei den ersten entsprechen nur der Potentialdifferenz zwischen dem bestrahlten und unbestrahlten Selen, sind also von der Natur des anderen Metalles unabhängig und variiren bei Gaslicht zwischen 0,085 und 0,115 Volts. Mit Sonnenlicht erhält man etwa $1\frac{2}{3}$ mal so grosse Wirkungen.

Ist bei den ersten Versuchen die Ablenkung bei Entfernung des Selens vom Gitter nach kurzer Verbindung beider gleich α , wird sodann während der Entfernung das Selen momentan mit dem Netz verbunden und wieder in die frühere Lage gegenüber dem Gitter gebracht, so sei die Ablenkung $-\beta$. Dann ist $x = \alpha\beta/(\alpha - \beta)$ die Potentialdifferenz zwischen Netz und Selen bei der Verbindung beider. Derselbe Versuch bei der Bestrahlung giebt einen analogen Werth x_1 . Die Differenz $x - x_1$ giebt die Potentialdifferenz zwischen bestrahltem und unbestrahltem Selen.

Bei dem letzten Versuche sei γ der absolute Werth der Ablenkung, c die Capacität des aus Selen und Netz gebildeten Condensators, e die des mit dem Selen verbundenen Quadrantenpaares und Verbindungsdrahtes, so ergiebt sich obige Potentialdifferenz gleich $-(c + e)\gamma/c$.

Zur Bestimmung von $(c + e)/c$ wird der aus dem Selen und dem Gitter bestehende Condensator und das mit ihm verbundene Elektrometer irgendwie geladen, wobei der Ausschlag m sei, sodann der Condensator vom Elektrometer getrennt, das Elektrometer entladen und von Neuem mit dem Condensator verbunden, wobei der Ausschlag $n < m$ entstehe. Dann ist $m/n = (e + c)/c$.

Bei Bestrahlung von verschiedenen Entfernungen, 15 bis 120 cm, nimmt die Aenderung der elektromotorischen Kraft von 0,093 bis 0,029 Volts ab, und zwar nach der Formel $P = a \log(1 + b)$, wo $a = 0,037726$, $b = 0,093$ ist. Danach folgt die Empfindlichkeit des Selen dem psychophysischen Gesetz von Fechner. Zwei verschiedene Metallplatten, Zink und ein anderes mit Selen bedecktes Metall, geben selbst im Dunkeln ein Volta'sches Element. Die elektromotorischen Kräfte von Elementen, bestehend aus einer mit Selen bedeckten Messingplatte (M) und einer ebensolchen Zinkplatte (Z) oder anderen Metallplatten, sind in Volts:

	Vergoldetes Kupfer	Wismuth	Zinn	Zink	Aluminium
M	— 0,168	+ 0,037	+ 0,148	+ 0,549	+ 0,569
Z	— 0,760	— 0,624	— 0,480	+ 0,112	—

Solche Selenketten kann man auch gut herstellen, wenn man das Licht von unten durch einen um 45° geneigten Spiegel auf eine grosse horizontale Glasplatte lenkt, auf welcher ein Drahtgitter oder ein mittelst Metallringen festgespanntes Drahtnetz ruht. Darauf liegt eine mit Selen auf der unteren Fläche bedeckte Metallplatte. Die elektromotorische Kraft der Elemente betrachtet Righi als bedingt durch die allmähliche Fortpflanzung der Modification desselben von den beleuchteten zu den nicht beleuchteten Stellen ¹⁾.

- 644 Zur Erklärung dieser Vorgänge nimmt Siemens an, das Licht, und zwar wesentlich die sichtbaren Strahlen, verwandle wahrscheinlich beim Eindringen in die Oberfläche bis zu einer sehr geringen Tiefe das krystallinische Selen in metallisches, wobei latente Wärme frei wird, während im Dunkeln eine umgekehrte Verwandlung eintritt. Bei dem bei 200° umgewandelten Selen ist schon ein viel grösserer Theil desselben metallisch, als bei dem bei 100° umgewandelten, so dass das Licht bei ersterem viel weniger krystallinisches Selen umzuwandeln hat, um die Oberfläche metallisch leitend zu machen, als in letzterem, daher die schnellere Wirkung des Lichtes auf ersteres. Nimmt man an, dass das krystallinische Selen durchscheinender ist, als das metallische, so dringt

¹⁾ Eine Combination von zwei verschiedenen Metallen mit dazwischen befindlichem Selen kann nach Righi (l. c.) auch schon im Dunkeln eine Ladung zeigen, wenn die eine Platte abgeleitet, die andere mit dem Elektrometer oder beide mit dem Galvanometer verbunden werden. Indess war das Tageslicht wohl nicht ausgeschlossen (Kalischer, Wied. Ann. 35, 397, 1890).

anfangs bei der Bestrahlung das Licht auf grössere Tiefen ein und verwandelt ersteres in die metallische Modification. Dann hindert aber wiederum das an der Oberfläche metallisch gewordene Selen das Eindringen der Strahlen in die frühere Tiefe, in der sich dasselbe in krystallinisches zurückbildet. Hierdurch nimmt die Leitfähigkeit wieder ab ¹⁾.

Das Verhalten des Selens nach der Bestrahlung würde also der elastischen Nachwirkung entsprechen. Beim Durchgange des Lichtes durch dickere Schichten könnte man eine Parallele mit den sonstigen Absorptionserscheinungen ziehen, wobei man aber annehmen müsste, dass unabhängig von der Intensität des Lichtes stets die ganze zur Umwandlung erforderliche Lichtmenge von dem Selen aufgenommen würde ²⁾.

Dass sich dabei das Selen wie ein Elektrolyt verhält, sucht v. Ull- 645
janin (l. c.) aus der Hypothese abzuleiten, das Selen bestehe aus mehreren Modificationen, deren eine *A* bei der Belichtung in eine andere *A*₁ übergeführt werde, welche elektropositiver ist als *A*, und aus elektrolytischen Theilchen *B*, welche event. eine Vereinigung zweier Selenmodificationen, oder eines Selenids der das Selen verunreinigenden Metalle sein konnte. Bei der einseitigen Bestrahlung würde *A* in *A*₁ übergeführt, so dass daselbst das Selen sich elektronegativ lüde. Die Dauer des Stromes beruhte darauf, dass das Licht die durch denselben rückgebildeten Theilchen wieder in die elektropositive Modification überführte. Sind die Präparate sehr dünn und durchscheinend, so würde die bestrahlte Seite doch immer stärker beeinflusst, als die andere. Die Polarisirbarkeit hängt von den elektrolytischen Theilchen ab, die aber von den durch Licht erregbaren verschieden sind, so dass die Polarisirbarkeit und elektromotorische Lichtempfindlichkeit verschieden sind. Da aber die Belichtung die Wiedervereinigung der bei der Polarisation getrennten Theile vermittelt, so vermindert sie letztere. Sind noch lichtempfindliche Theilchen *A* vorhanden, so combiniren sich die Wirkungen.

Inductionsströme müssten die in die nicht lichtempfindliche Modification übergeführten Theilchen wieder zurückbilden.

Nach Shelford Bidwell ³⁾ sollte ganz reines Selen, auch im kry- 646
stallinischen Zustande, gar nicht leiten. Die Leitfähigkeit des Selens sollte möglicher Weise von (metallischen) Beimengungen herrühren, welche sich damit zu Seleniden vereinten.

Im amorphen Selen wären dieselben von einer isolirenden Masse umgeben, im krystallinischen würden sie leitende Adern bilden. Das Licht würde die Krystallisation befördern.

So würde auch krystallinisch erstarrender Schwefel durch Zusatz von sehr wenig Graphitpulver leitend, nicht durch den von Schellack.

¹⁾ W. Siemens, Wied. Ann. 2, 534 u. figd., 1877. — ²⁾ Hesehus, J. d. Russ. phys.-chem. Ges. 15, 123, 149, 201; Beibl. 8, 859. — ³⁾ Shelford Bidwell, Phil. Mag. [5] 20, 178, 1885; Beibl. 9, 674.

Schwefel, dem Silbersulfid zugefügt war, verhält sich ähnlich wie Selenpräparate. Er giebt Ströme zwischen einer Silber- und einer Kupferelektrode vom Silber zum Kupfer¹⁾. War die Silberelektrode durchsichtig und wurde belichtet, so nahm der Ausschlag ab und trat im Dunkeln wieder hervor.

Nach v. Uljanin²⁾ machte es indess keinen Unterschied, ob die Präparate auf Messing oder Glas oder Platin geschmolzen waren oder 5 Proc. Schwefel zugesetzt wurden.

- 647 Korda fand bei einigen Schwefelkrystallen eine der Pyroelektricität analoge „Photoelektricität“³⁾. Hieraus schliesst er auf die Möglichkeit einer solchen auch bei Selenkrystallen und stellt eine Annahme auf, wonach im lichtempfindlichen Selen, das allgemein als ein Gemisch von gut leitender Masse und schlecht leitenden Krystallen angesehen wird, das Licht eine elektrische Spannung hervorrufe, die durch Influenz sich in die unteren Schichten fortsetze und in die Masse der kleinen Krystalle ähnlich wie in das Glas einer Leydener Flasche eindringe.

Diese Verhältnisse sind alle noch genauer zu untersuchen.

- 648 Auch der Druck hat einen Einfluss auf das elektromotorische Verhalten des Selens.

Wird eine mit Selen bedeckte Messingplatte auf ein Zinknetz gelegt und mit Gewichten belastet, so nimmt nach Righi (l. c.) die am Elektrometer gemessene elektromotorische Kraft ab, beim Abheben der Gewichte wieder zu (im ersten Falle etwa von + 0,330 Volts auf + 0,285 Volts bei Belastung mit 1 kg). Eine mit Selen bedeckte Zinkplatte auf einem Messingrohr verhält sich gerade umgekehrt (Aenderung von — 0,110 bis 0,179 Volts). Die Compression wirkt also gerade entgegengesetzt wie die Belichtung, vermehrt also die elektromotorische Kraft, wenn sie auf die Theile des Selens wirkt, welche sich neben dem weniger oxydirbaren Metall befinden, und umgekehrt. Bringt man danach zwischen zwei gleiche Metallplatten, z. B. von Messing, krystallinisches Selen und übt einen Druck auf die eine oder andere Elektrode aus, so bekommt man entgegengesetzt gerichtete elektromotorische Kräfte. Werden beide Elektroden gedrückt, so heben sich die Wirkungen auf. Bestehen sie aber aus verschiedenen Metallen, z. B. Zink und Kupfer, Platin und Zink, Platin und Aluminium, so vermindert sich hierbei die elektromotorische Kraft des Elementes.

- 649 Durch Pressen dargestellte Tellurdrähte zeigen nach Matthiessen⁴⁾ sehr grosse Abweichungen unter einander, selbst nach langer vorheriger Erhitzung. Beim ersten Erwärmen nimmt der Widerstand

¹⁾ Shelford Bidwell, Nature 32, 345; Phil. Mag. [5] 20, 822, 1885; Beibl. 9, 793. — ²⁾ v. Uljanin, Wied. Ann. 34, 241, 1888. — ³⁾ D. Korda, J. de Phys. [2] 8, 231, 1889; Beibl. 14, 50. — ⁴⁾ Matthiessen, Pogg. Ann. 115, 385, 1862.

bis etwa 70 bis 80° ab und dann wieder zu. Bei sehr lange andauerndem Erwärmen nimmt zugleich der Widerstand immer mehr ab (bei einem Stabe im Verhältniss von etwa 100:4). Durch Schmelzen von Tellurpulver in Glasröhren erhaltene Tellurstäbe zeigen nach F. Exner ¹⁾ dasselbe Verhalten beim Erhitzen bis auf 200°. Der Wendepunkt liegt bei 90°. Beim Abkühlen nehmen die Widerstände bis zur Zimmertemperatur regelmässig zu, so dass der Widerstand bei 22° neunmal so gross ist, als bei 200°, und sechsmal so gross, als anfangs. Beim wiederholten Erwärmen nehmen die Widerstände bei den geschmolzenen Stäben nach Exner continuirlich ab und beim Abkühlen continuirlich zu, während Matthiessen, vielleicht wegen geringerer Erhitzung, dabei noch Wendepunkte beobachtete. Die Schnelligkeit der Erwärmung hat nach Exner keinen wesentlichen Einfluss auf den Werth des Widerstandes bei 200° und nach der Abkühlung. Je kürzer dagegen die Abkühlungszeit ist, um so kleiner ist der schliessliche Widerstand. Diese Erscheinungen dürften durch den grösseren Widerstand des bei langsamer Abkühlung sich bildenden krystallinen Tellurs gegenüber dem des amorphen zu erklären sein ²⁾. Die Bildung der krystallinen Textur scheint bei der Abkühlung schon bei 60 bis 110° erreicht zu sein, da unterhalb 60° der Widerstand sich nur wenig ändert.

Das Minimum des Widerstandes bei 60 bis 100° dürfte, abgesehen von Aenderung der Structur, auch durch stärkeres Zusammenpressen der Tellurkryställchen bedingt sein.

Das specifische Leitvermögen des Tellurs ergibt sich gegen das des Silbers bei 0° gleich 100, bei 200° gleich 0,00351 bis 0,00310, bei 20° a) unmittelbar nach der Schmelzung 0,00298, b) bei sehr langsamer Abkühlung 0,00437.

Matthiessen fand dasselbe bei 19° gleich 0,0,777.

Lässt man einen Tellurstab durch eine Wasserlinse bestrahlen, so nimmt der Widerstand ab, während er durch Erwärmung zunimmt. Ist das Tellur lange im Dunkeln aufbewahrt, so ist es empfindlicher; der Widerstand sinkt etwa um $\frac{1}{300}$. Siemens hat keine solche Wirkungen beobachtet. Die Versuche sind wegen des sehr grossen Widerstandes des Tellurs schwierig.

e) Manganit, Pyrolusit, Magnetit, Hämatit, Psilomelan.

Die Leitfähigkeit von Manganit und Pyrolusit, welche metallisch 650 leiten, ist nach Beetz ³⁾ ($Hg = 1$):

Manganit	16.10 ⁻⁷
Pyrolusit.	123.10 ⁻⁶

¹⁾ F. Exner, Wien. Ber. [2] 73, 285, 1876; Pogg. Ann. 158, 625. —

²⁾ Aehnliche Verhältnisse beim Wismuth, vergl. §. 551. — ³⁾ Beetz, Pogg. Ann. 158, 653, 1876. Ber. d. Münchener Akad. 1876, S. 26.

Manganit leitet also schlechter als concentrirte Zinkvitriollösung.

Die Substanzen wurden in Form von Prismen mit dem einen Ende in eine leicht schmelzbare Metalllegirung gebracht und daselbst mit einer Metallhülse versehen, an die ein Leitungsdraht befestigt wurde. Mit dem freien Ende wurden sie in Quecksilber bis zu verschiedenen Tiefen getaucht und aus der Differenz der hierbei gemessenen Widerstände der Widerstand des eingesenkten Theiles abgeleitet.

Mit Erhöhung der Temperatur t nahm der Widerstand w eines an beiden Enden verkupferten Pyrolusitstabes zwischen 18 und 17,9° im Mittel um $dw/dt = 0,00307$ ab ¹⁾.

Dasselbe beobachtete schon Buff, ebenso an Zinnstein, Chromoxyd und Rotheisenstein, du Moncel ²⁾ an Wolfram und Magneteisen (und Arsenkies).

Der Widerstand r von parallelepipedischen Stücken von Magnetit von 5,53 qcm Länge, $1,52 \times 1,279$ cm Querschnitt war bei Zwischenschaltung zwischen Platinblätter und Erhitzen im Oel- und Paraffinbade pro Cubikcentimeter im B.-A.-U., also nahezu in Ohm:

Temp.	23	54	79,5	101	133
$10^3 r$.	719	709	505	416	287

Der Widerstand nimmt also auch hier mit der Temperaturerhöhung ab.

Hämatit leitet sehr schlecht; der Widerstand sinkt ebenfalls mit der Temperatur ³⁾, wie auch schon früher Buff fand (s. oben).

651 Psilomelan [nach Rammelsberg $(K_2, Ba, Mn) O + 4 MnO_2 + 1$ bis $1\frac{1}{2} H_2O$] verhält sich nach Braun ⁴⁾ sehr eigenthümlich.

Gegen zwei Stellen eines Stückes schraubte Braun kleine isolirte, 3 mm lange, 2 mm dicke Platinstifte und bestimmte den Widerstand zwischen ihnen gegen den constanten Strom, gegen Inductionsströme und beide zugleich. Der Druck der Luft war ohne Einfluss. Beim Anlegen gleich warmer Elektroden von verschiedenem Metall entstand kein Strom. Mit ab- und zunehmender Stromstärke nimmt der Widerstand schnell bis zu einem constanten Werthe ab. Von Inductionsströmen geht der Oeffnungsstrom eines Inductoriums leichter durch den Psilomelan, als der Schliessungsstrom, ersterer wieder in einer bestimmten Richtung leichter, als in der entgegengesetzten. Dagegen durchfließt ihn ein constanter Strom leichter in der entgegengesetzten Richtung, als der Oeffnungsstrom. Dies ist eine Analogie mit der Entladung der Elektrizität durch Gase. Werden durch den Psilomelan abwechselnd gerichtete Inductionsströme geleitet, so nimmt der Widerstand für einen hindurchgehenden constanten Strom um 30 Proc. ab. Indess war die Aenderung dieses Widerstandes nicht proportional mit der Aenderung des Widerstandes für den Oeffnungs-

¹⁾ s. Buff, Liebig's Ann. 102, 283, 1857. — ²⁾ du Moncel, Compt. rend. 81, 514, 1875. — ³⁾ Sylvanus Thompson, Lum. électr. 22, 821, 1886; Beibl. 11, 722. — ⁴⁾ Braun, Wied. Ann. 4, 476, 1878; 19, 340, 1883.

strom im Verhältniss zu der gegen den Schliessungsstrom. — Thermoelektrischen Ursprunges können diese Erscheinungen nicht sein, ebenso wenig sind sie durch die Erwärmung des Minerals durch den Strom bedingt. Bei Aenderung der Stromintensität verändert sich entsprechend der Widerstand schon in 0,002 Secunden, während welcher Zeit die erzeugte Wärmemenge nur 0,002 bis 0,0002 mg-Cal. betrüge. — An anderen Stellen von Psilomelanstücken haben Braun und H. Meyer¹⁾ ganz normales Verhalten beobachtet, so dass die Erscheinungen von der homogenen oder inhomogenen Structur des Minerals herrühren dürften.

f) Schwefelmetalle, Selenmetalle.

Die Verbindungen der Metalle mit Schwefel verhalten sich sehr verschieden²⁾. Einige sind Isolatoren, namentlich die durchsichtigen, andere leiten, und zwar unter diesen wiederum einzelne metallisch, andere unter Zersetzung. Von den in der Natur vorkommenden leiten Bleiglanz, Schwefelkies, Zinnkies, Kupferkies, Kupferglanz, Grauspiessglanzerz metallisch. 652

Bei den künstlichen Schwefelmetallen hat die Art der Darstellung einen wesentlichen Einfluss. Nach elektroskopischen Versuchen von G. Karsten³⁾ ist Realgar, auf trockenem Wege dargestellt, ein Isolator, auf nassem dargestellt (auch in natürlichen Krystallen), ein Leiter; Auri-pigment isolirt. Schwefelzink, Schwefelcadmium sind, auf trockenem Wege dargestellt, Leiter, auf nassem Isolatoren, schwarzes Schwefelquecksilber leitet, Zinnober isolirt; auf nassem Wege dargestelltes Schwefelgold, -silber, -wolfram, auf trockenem oder nassem Wege dargestelltes Schwefelkupfer, -zinn, -blei, -wismuth, -eisen leiten; Schwefelantimon, auf nassem Wege dargestellt, isolirt⁴⁾, geschmolzen und schnell glasig erstarrt, isolirt es, langsam krystallinisch erstarrt, leitet es stets⁵⁾. Antimonglas, auf kaltes Porcellan getropft, ist auf der glänzenden unteren Fläche mit rothem Strich ein Nichtleiter, auf der oberen grauen krystallinischen mit schwarzem Strich ein Leiter⁶⁾.

Die gelben und weissen Schwefelmetalle leiten nicht bei gewöhnlicher, sondern erst bei höherer Temperatur. Aehnlich verhält sich Schwefelsilber⁷⁾, Halbschwefelkupfer und auch Zinnsulfür. Diese Körper be- 653

¹⁾ H. Meyer, Dissertation; Göttingen 1880; Beibl. 5, 190; Wied. Ann. 19, 70, 1883; vergl. auch Dufet, Compt. rend. 81, 62, 1875. — ²⁾ Vergl. Faraday, Exp. Res. §. 432 u. f., 1833. — ³⁾ G. Karsten, Pogg. Ann. 71, 239, 1847. — ⁴⁾ Vergl. auch Riess, Reibungsel. 1, 34. — ⁵⁾ Riess, Abhandlungen 1, 1, 1867. — ⁶⁾ Schwefelantimonstangen nehmen bei Verbindung mit der Elektrisirmaschine an den schlecht leitenden Stellen Ladungen an. Aehnlich lassen sich Pulver von Kohle, Braunstein, Eisenoxyd, Zinkoxyd, gelbem Quecksilberoxyd, Zinnober laden. Munck af Rosenschild, Pogg. Ann. 43, 217, 1838. — ⁷⁾ Faraday, Exp. Res. §. 433, 1833.

ginnen schon weit unter ihrem eigentlichen Schmelzpunkt zu leiten. Sie zersetzen sich dann und verhalten sich wie Leiter zweiter Classe, auch in dem Sinne, dass mit Erhöhung der Temperatur die Leitfähigkeit steigt. Dieses Verhalten ist von Hittorf¹⁾ untersucht worden.

Giesst man reines Halbschwefelkupfer, Cu_2S , erhalten durch Weissglühen von Einfach-Schwefelkupfer, in Stangen aus, legt dieselben in Glasröhren und schmilzt in ihre Enden Platindrähte ein, die mit den Polen der Säule verbunden sind, so leiten sie, wenn sie nicht geringe Beimengungen des metallisch gut leitenden CuS enthalten, den Strom sehr schlecht, wie die geringe Ablenkung eines in den Stromkreis eingefügten Galvanometers zeigt. Bei steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit der Stangen zu, und bei 110°C . treten aus ihnen am negativen Platindraht haarförmige Vegetationen von Kupfer hervor, die allmählich zum positiven Draht fortwachsen und die Stangen sprengen, während sich am positiven Draht selbst Einfach-Schwefelkupfer, CuS , bildet. Ein Strom von 4 bis 6 Grove'schen Elementen entwickelt schon für sich im Stabe eine genügende Wärmemenge, so dass es keiner äusseren Erwärmung zur Anstellung dieser Versuche bedarf.

Verbindet man nach dem Durchleiten eines Stromes durch solche Stäbe die Enden derselben mit Ausschluss der Säule direct mit den Enden des Galvanometerdrahtes, so zeigt die Ablenkung seiner Nadel, dass durch das Hindurchleiten des Stromes in ihnen eine elektromotorische Kraft der Polarisirung entstanden ist, welche von der Ausscheidung der heterogenen Substanzen an den Platinelektroden herrührt²⁾.

Mit der höheren Temperatur nimmt auch der Widerstand des Halb-Schwefelkupfers ab, so dass bei schwachen Strömen der Widerstand eines Stabes von 15,2 mm Länge und 5,5 mm Dicke gleich ist bei

0°	51°	103°	107°	191°
1130	120	22,4	9,4	2

Als Einheit der Widerstände ist hier der Widerstand eines Platindrahtes von 0,4987 mm Durchmesser und 9 mm Länge angenommen.

- 654 Schwefelsilber, erhalten durch Schmelzen von Silber, welches aus Chlorsilber reducirt ist, mit Schwefel, verhält sich ebenso. — Werden indess die Enden des Stabes mit Zinkblechelektroden umgeben, so scheidet sich an der positiven Elektrode Schwefel aus, der sich nicht mit der Elektrode verbindet und darauf einen nicht leitenden Ueberzug bildet. Dieser verhindert, dass mit Erhöhung der Temperatur die Leitfähigkeit zunimmt. Kehrt man dann den Strom um, dass sich ebendasselbst Silber ausscheidet, so ist die Leitung hergestellt³⁾. Die Widerstände eines

¹⁾ Hittorf, Pogg. Ann. 84, 1, 1851. — ²⁾ 34 Jahre nach Hittorf nochmals von Silvanus Thompson mitgetheilt, Nature 32, 366; Beibl. 9, 747. — ³⁾ 34 Jahre später wiederholt von Shelford Bidwell, l. c. §. 646.

erwärmten Stabes von 20 mm Länge und 5,3 mm Durchmesser sind in der oben angeführten Einheit bei

84,1°	158,2°	170°	180,5°
537	40,5	13,8	0,88

Beim Abkühlen hört unter 160° C. die Leitung plötzlich auf, indem wahrscheinlich durch die Zusammenziehung der in den Stäben gebildete, die Leitung vermittelnde Silberfaden zerreisst.

Selensilber und Selenkupfer leiten metallisch; ihr Widerstand 655 wächst mit Erhöhung der Temperatur. So ist er nach Hittorf (l. c.) gegen den des oben angeführten Platindrahtes als Einheit:

	bei 0°	bei 100°
Selensilber	24,5	31,8
Halbselenkupfer . .	155,5	278,9

Der Widerstand von Selenkupfer, Cu_2Se , steigt von 28,3 bis etwa 98,8° auf 4927 bis $6669 \cdot 10^{-5}$, und sinkt von da an bis 127,3° auf $4651 \cdot 10^{-5}$ Ohm, um bis 171° wieder auf $5148 \cdot 10^{-5}$ zu steigen. Beim Erkalten werden nicht genau die früheren Werthe erreicht, wohl aber annähernd bei erneutem Erwärmen. Bei schnellem Abkühlen scheint der Widerstand ein klein wenig grösser zu bleiben, als bei langsamem. Selensilber hat bei 25,6° den Widerstand $2033 \cdot 10^{-5}$, er steigt bis 100° auf etwa 2240, bleibt bis 120° constant, nimmt dann plötzlich zu und ist bei 137° 2549; endlich steigt er wieder langsam bis 200,4° auf $2742 \cdot 10^{-5}$. Diese Erscheinungen beruhen wohl auf Structuränderungen.

Licht, welches durch ammoniakalische Kupferlösung gegangen ist, ändert den Widerstand nicht ¹⁾).

Amorphes, zähes Schwefelthallium, Tl_2S_3 , in weicher Form, leitet 656 bei 12° sehr schlecht, beginnt aber bei 20 bis 50° besser zu leiten und eine mit steigender Stromstärke wachsende Polarisation zu zeigen. Dabei wird es hart und brüchig. Brüchiges Schwefelthallium leitet nicht ²⁾).

Einer weiteren Untersuchung bedürfte es zur Entscheidung, worauf die Beobachtung von Buff ³⁾ beruht, dass die Leitfähigkeit der bei gewöhnlicher Temperatur metallisch leitenden Schwefelmetalle, z. B. Bleiglanz, mit der Temperaturerhöhung wie bei den zersetzbaren Leitern zunehmen sollte. Die Aenderung der Contacts kann hierbei von wesentlichem Einflusse sein.

Der Widerstand einer grossen Anzahl Schwefelmetalle ist nach 657 F. Braun ⁴⁾ je nach der Richtung, Intensität und Dauer des durch sie

¹⁾ Bellati und Lussana, Atti del R. Istit. Veneto [8] 6, 1888; Beibl. 12, 268. — ²⁾ Gladstone und Hibbert, Lum. électr. 30, 538, 1888; Beibl. 13, 237. — ³⁾ Buff, Lieb. Ann. 102, 283, 1857. — ⁴⁾ Braun, Pogg. Ann. 153, 556, 1874; Wied. Ann. [4] 95, 1877; ibid, 4, 476, 1878 (Psilomelan).

hindurchgeleiteten Stromes verschieden, so von natürlichem und gegossenem Kupferkies, Schwefelkies, Bleiglanz u. s. f.

Zwischen zwei an einen Fahlerzkrystall gelegten Silberspitzen geht z. B. der Strom *cet. par.* mit grösserer Intensität von einer Ecke zur gegenüberliegenden Tetraëderfläche hindurch, als in umgekehrter Richtung, während zwischen Ecke und gegenüberliegender Kante derselben Fläche sich kein solcher Unterschied zeigt. — Ähnliche Erscheinungen erhält man an Würfeln von Schwefelkies und Bleiglanz, in geringerem Grade auch, wenn in letztere Eisendrähte als Elektroden eingeschmolzen sind.

Für kleine Stromintensitäten ist der Widerstand nach beiden Richtungen meist gleich, bei grösseren ist er verschieden, auch je nachdem die eine oder andere Elektrode grösser ist, indess nicht stets in demselben Sinne. Auch kann der Widerstand bei längerem Durchleiten eines stärkeren Stromes wachsen, so dass er dann auch für schwächere Ströme grösser ist, wobei er indess allmählich, wenn auch nicht auf die frühere Grösse, abnimmt. Beim Durchleiten alternirender Inductionsströme vermehrt sich in einzelnen Fällen der Widerstand für den constanten Strom, in anderen vermindert er sich.

Bei Verbindung der Krystalle mit einem Galvanometer nach dem Durchleiten des Stromes zeigt die Abwesenheit eines Ausschlags an (wobei freilich der grosse Widerstand der Schwefelmetalle von Einfluss sein kann), dass weder thermoelektrische Erregungen, noch Zersetzungen die Ursache dieser Erscheinungen sind. Dagegen dürfte ein Uebergangswiderstand an den Contactstellen wesentlich wirken, da sich bei Vergrösserung derselben, welche durch grössere Quecksilbernäpfe herzustellen ist, trotz der Verbreiterung der Stromesbahn im Krystall die Stromintensität nicht wesentlich ändert. Da sich ferner die Versuche im Vacuum und in der Luft gleich gut anstellen lassen, soll der Uebergangswiderstand nicht von Funkenentladungen an den Contactstellen herrühren.

Indess zeigen nicht alle Exemplare beim Schwefelkies, Bleiglanz ¹⁾, ganz analog wie beim Psilomelan, die gleichen Anomalien, so dass sie jedenfalls von Ungleichheiten in der Structur im Inneren derselben herrühren. So erhielt auch Dufet ²⁾ dieselben nicht beim Schwefelkies.

658 Diesen Versuchen schliessen sich weitere von Bellati und Lussana an ³⁾. Ein kleines Prisma von Eisenkies von Elba, der bei gewöhnlicher Temperatur und bis 100° metallisch leitet, wurde mit den Enden in zwei Gläser voll Quecksilber gesenkt, ein Strom hindurchgeleitet und das Prisma nach Oeffnen desselben mit einem Galvanometer verbunden. Die schwachen Ströme können höchstens thermoelektrischen Ursprungs sein, nicht eine Polarisation anzeigen. Mittelst eines Quadrantelektro-

¹⁾ B. Meyer, l. c. — ²⁾ Dufet, *Compt. rend.* 81, 62, 1875. — ³⁾ Bellati und Lussana, *Atti del R. Ist. Venet.* [6] 6, 1888; *Beibl.* 13, 21.

mers ergab sich der Potentialabfall, bezw. der Widerstand beim Durchleiten des Stromes zwischen zwei Punkten des Prismas bei entgegengesetzter Stromrichtung zwischen 737 und 740 S.-E., also nahe gleich und constant; dagegen wuchs der Widerstand zwischen einem Quecksilbercontact und einem an der Endfläche mit Kupfer belegten Eisenkiesprisma dicht an beiden Seiten der Contactstelle mit wachsender Stromstärke und war grösser für Ströme von Eisenkies zum Quecksilber, als umgekehrt. Mit der Zeit nimmt bei constantem Strome der Widerstand erst schnell, dann langsam zu bis zu einem Maximum; bei umgekehrtem Strome erst schnell, dann langsam ab, ohne ein Minimum zu erreichen. Mit zunehmendem Druck des Quecksilbers, welches sich dazu in einer langen verticalen, unten horizontal gebogenen Röhre befand, vermindert sich der Widerstand erst schnell, dann langsam (z. B. von 15 bis 498 mm Quecksilberdruck von $11,7 \cdot 10^3$ bis $3,06 \cdot 10^3$ Ohm). Wird eine Kupferspitze mit verschiedenem Druck durch einen Hebel gegen den Eisenkies gedrückt, so nimmt, auch abgesehen von der Aenderung der Stromintensität, der Widerstand mit wachsendem Druck enorm ab (z. B. von 25 bis 525 g Druck von 609,9 bis 97,2 Ohm). Gewöhnlich war der Widerstand kleiner, wenn der Strom vom Kupfer zum Eisenkies ging, als umgekehrt. Bei einer Nähnadelspitze war der Widerstand des Contactes so gross, dass er nicht zu messen war; bei einer etwas breiteren Fläche der Nadel ist der Widerstand grösser beim Uebergang des Stromes vom Eisenkies zum Stahl und nimmt mit wachsendem Druck wiederum schnell ab. Mit Stahl- und Kupferplatten, Platten von Pyrit, welche gegen ein conisches Stück Eisenkies gepresst wurden, ergaben sich analoge Resultate; der Einfluss der Stromesrichtung ist viel bedeutender beim Kupfer, als beim Stahl, bei einer Eisenkiesplatte statt der anderen Platten scheint die Stromesrichtung keinen Einfluss zu haben, wohl aber ist der Widerstand des Contactes sehr gross und vermindert sich enorm mit der Stromstärke. Mit Erhöhung der Temperatur vermindert sich der Uebergangswiderstand, wobei immerhin der Einfluss der Stromesrichtung bestehen bleibt. — Eine Erwärmung des Eisenkieses beim Stromdurchgang an den Contactstellen ist nachzuweisen, indem man auf ihn Pulver von Jodquecksilber-Jodsilber streut. • Dasselbe wird roth, also die Temperatur erhöht sich über 50° ; auch Wachs schmilzt darauf. Zink an Stelle des Eisenkieses zeigt keine entsprechende Erwärmung. Doch dürfte dieselbe die Aenderung des Widerstandes an den Contactstellen nicht bedingen. Mit Pyrit ist der Widerstand an den Contactstellen viel geringer, mit dem Druck nimmt er ebenfalls ab, z. B. von 0,95 bis 0,24 bei Drucken von 125 bis 315 g.

Wie auf die Leitfähigkeit des Selens scheint die Belichtung auch 659 einen Einfluss auf die Leitung der Schwefelmetalle, speciell des Schwefelsilbers, zu haben.

Shelford Bidwell¹⁾ schmilzt 5 Thle. gepulverten Schwefel und 1 Thl. Silber bis zum Schwarzwerden zusammen und bringt die Masse auf eine 50 mm lange und 27 mm breite Glimmerplatte, auf der zwei dünne Silberdrähte im Abstände von 1 mm von einander ausgespannt sind. Die abgekühlte Masse hat einen Widerstand von 20 bis 30 Megohm. Wurde ein Stück dünner Silberfolie hinaufgelegt und das Ganze erwärmt, so dass sich letztere in Schwefelsilber verwandelte, so war nach dem Erkalten der Widerstand 900 000 Ohm. Ging der Strom eines Leclanché-Elementes hindurch und fiel das Licht eines Magnesiumbandes darauf, so stieg die Stromstärke fast auf das Doppelte, auch bei Zwischenschaltung einer Alaunlösung.

Fiel durch die Alaunlösung plötzlich diffuses Tageslicht an einem bewölkten Tage auf die Schwefelsilberzelle, so nahm der Widerstand ab, obgleich eine an Stelle derselben gebrachte Thermosäule anzeigte, dass die Temperaturerhöhung nicht grösser war, als durch die Strahlung des menschlichen Körpers aus 3 m Entfernung. Hier scheint also wirklich die Strahlung allein zu wirken.

Aehnlich verhalten sich andere Zellen, welche z. B. hergestellt sind, indem auf dem Glimmerblatt unter den Silberdrähten ein Stück Blattsilber ausgebreitet war und das Ganze in geschmolzenen Schwefel getaucht und nach dem Herausziehen abgekühlt wurde.

Nimmt man an, dass sich hier Schwefelsilber durch die Masse verbreitet, so wäre die Erscheinung in den Selenzellen von Fritts diesen Verhältnissen ganz analog. Das Licht könnte hierbei besondere Verbindungen erzeugen, welche besser leiteten.

So wurde eine mit einem Silberblatte belegte Glasplatte mit der Silberseite nach unten auf einen Tiegel mit siedendem Schwefel gelegt. Die Hälfte der Platte war oben mit schwarzem Tuch bedeckt; helles Sonnenlicht fiel hinauf. Nach kurzer Zeit war die unbedeckte Stelle des Silbers geschwärzt, die unter dem Tuch aber kaum verändert. Auch wurde ein auf eine Glasplatte gelegtes Silberblatt mit Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bestrichen, die Glasplatte in ein Glas kaltes Wasser gebracht und so dem Sonnenlichte ausgesetzt, während die eine Hälfte beschattet wurde. An der freien Stelle war das Silber dunkel, an der beschatteten nur hellgelb geworden. — Danach soll die Strahlung die Verbindung von Silber mit Schwefel befördern.

Auch nicht nur an den Elektroden, sondern auch in der Masse selbst könnte dem entsprechend das Licht den Austausch der Ionen der elektrolysirbaren Theile befördern. Indess bedarf es wohl noch einer sehr sorgfältigen Untersuchung dieser Verhältnisse.

Bellati und Lussana (l. c. §. 658) bemerkten keine Veränderung des Widerstandes des Selenkupfers durch Licht, welches durch ammoniakalische Kupferlösung gegangen war.

¹⁾ Shelford Bidwell, Phil. Mag. [5] 20, 178, 1885; Beibl. 9, 674.

Dieses photoelektrische Verhalten des Schwefelsilbers lässt sich nach Mercadier und Chaperon¹⁾ zur Erzeugung von radiophonischen Erscheinungen verwenden. Das Schwefelsilber lässt sich in drei Modificationen erhalten:

1) Eine Feinsilberplatte wird mit Schwefelblumen oder Schwefelpulver mittelst eines Siebes bepulvert und über einer schwachen Flamme erhitzt, wobei der Ueberschuss an Schwefel fortbrennt und eine etwa $\frac{1}{10}$ mm dicke krystallinische, sammetartige Schwefelsilberschicht bleibt. Dieselbe wirkt radiophonisch gut; sie ist die einzige, die durch einen Strom polarisierbar ist. 2) Feinsilber wird mit Schwefel geschmolzen in Formen gegossen, oder zu $\frac{1}{10}$ mm dicken Schichten heiss ausgewalzt, oder auf nassem Wege gefälltes Schwefelsilber wird geschmolzen. Es bildet sich das sogenannte Niëllo. Es ist wenig für radiophonische und thermoelektrische Zwecke zu verwenden, elektrolysiert sich, aber polarisiert sich nicht. 3) Auf eine ziemlich grosse Silberplatte wird aus zweimal krystallisiertem und in destilliertem Wasser gelöstem Schwefelnatrium durch einen zwei Stunden dauernden Strom zweier grosser Callaud-Elemente elektrolytisch Schwefel niedergeschlagen.

Zur Herstellung eines für das Radiophon geeigneten Präparates werden Spiralen von Silber, Platin oder Eisen mit neben einander laufenden Windungen gegen eine solche Platte, welche auf einer dicken Amianthplatte ruht, mittelst eiserner Schrauben festgepresst. Beim leichten Erhitzen trennt sich die Platte von Schwefelsilber vom Silber; dieselbe ist höchstens 0,01 mm dick und wirkt radiophonisch und thermoelektrisch am besten. Beim Durchleiten sehr schwacher Ströme von 0,01 bis 0,02 Volt Spannung an den Klemmen zwischen den Spiralen hat das System einen weit geringeren Widerstand als Selen (4000 statt 20 000 Ohm); es ist für alle Strahlungen von Infraroth bis Ultraviolett empfindlich. Durch Alaunlösung wird der Ausschlag geschwächt. Das Radiophon kann die Thermosäule sehr gut ersetzen und reagiert weit schneller.

Zinnsulfür, Phosphorzink, Kupferoxyd müssen mit Siegelack zusammengeschmolzen werden, da sie zu brüchig sind, und durch Feilen und Schleifen zu dünnen Platten geformt werden. Sie haben kaum die Hälfte der Wirkung wie Schwefelsilber.

g) Feste und geschmolzene Salze.

Leitung fester Salze. Bei niederen Temperaturen leiten die meisten festen Salze, z. B. KCl, KJ, KBr, K_2CO_3 , KNO_3 , $KClO_3$, KHS, gar nicht, bei höheren beginnen sie schon weit unter dem Schmelzpunkte zu leiten, und ihre Leitfähigkeit wächst mit erhöhter

¹⁾ Mercadier und Chaperon, Journ. de Phys. [2] 9, 366, 1890; Beibl. 14, 1005.

enthält, kann man Schläge von der Säule erhalten¹⁾. — Dass hierbei auch das Glas zersetzt wird, kann man nach der §. 661 angegebenen Methode zeigen.

Die Zunahme der Leitfähigkeit des Glases mit Erhöhung der Temperatur ist wenigstens annähernd von Buff²⁾ bestimmt worden. Ein Reagirglas wurde in Quecksilber getaucht und mit Quecksilber gefüllt. Nach dem Erhitzen des äusseren Quecksilbers wurde mittelst Platindrähten die Verbindung desselben und des inneren Quecksilbers mit einem Daniell'schen Element und einem Galvanometer momentan hergestellt und der erste Ausschlag der Nadel des letzteren abgelesen. Der Ausschlag wurde sodann auch nach Ausschaltung des Glases mit dem Quecksilber aus dem Schliessungskreise gemessen. Aus beiden Werthen ergibt sich der Widerstand r des Glases, wenn man von der hierbei stattfindenden Polarisierung durch Zersetzung absieht. Derselbe ist, wenn als Einheit der Widerstand eines Silberdrahtes von 345 440 mm Länge und 1,5 mm Dicke genommen wird:

Temp.	200	250	300	350	400
r	2582	158,3	16,8	11,8	8,4

Der Widerstand nimmt also sehr schnell mit der Temperaturerhöhung ab³⁾.

- 664 Den specifischen Widerstand R einiger kreisförmiger Glasplatten von 67,8 mm Durchmesser hat Beetz⁴⁾ bestimmt, indem er auf dieselben Glaszylinder von 67,8 mm äusserem, 61,1 mm innerem Durchmesser aufschliff und mit Drähten daran befestigte, die Cylinder mit geschmolzenem Rose'schen Metalle füllte und die Glasplatten gleichfalls auf geschmolzenes Rose'sches Metall legte. Die Widerstände wurden unter Anwendung einer 24 paarigen Beetz-Leclanché'schen Säule mittelst der Compensationsmethode gemessen. Sie waren gegen den des Quecksilbers ($Hg = 10^{-7}$) gleich Eins.

I. Weisses französisches Spiegelglas.

(16 Proc. Kalk, 3,6 Proc. Kali, 9,48 Proc. Natron, 67,8 Proc. Kieselsäure.)
Schmelzpunkt 1110°.

t	189	200	214	228,5	247	269	299	316,5	329	349
R	182200	109320	54660	27330	12754	5466	1822	1093,2	728,8	364,4

¹⁾ Pfaff, Gilb. Ann. 7, 249, 1801. — ²⁾ Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 90, 257, 1854. — ³⁾ Aehnliche Beobachtungen auch von Wildman Whitehouse, Chem. News 31, 265, 1875, und W. Thomson mittelst der Ladung des Elektrometers, Proceed. Roy. Soc. 23, 463, 1875. Nach Perry (Proceed. Roy. Soc. 23, 468, 1875) lässt sich mit steigender Temperatur t die Leitfähigkeit λ von innen und aussen mit Wasser umgebenen Glaskugeln durch die Formel $\lambda = c \cdot a^{t-b}$ darstellen, wo a , b und c Constante sind. — ⁴⁾ Beetz, Pogg. Ann. Jubelband, S. 23, 1874. — Ueber die mit der Leitung des festen Glases verbundene Elektrolyse des Glases, ebenso über das elektrolytische Verhalten des Bergkrystalls vergl. das Cap. Elektrolyse.

II. Grünes Flaschenglas.

(12,55 Proc. Kalk, 6,53 Proc. Kali, 8,68 Proc. Natron, 68,02 Proc. Kieselsäure.)
Schmelzpunkt 1080°.

<i>t</i>	170,5	180,4	198,8	211	222,5	250,5	266,5	305,5	327,5	343
<i>R</i>	173200	86600	34640	17320	10392	3464	1732	519,6	259,8	173,2

II. Schweres Bleiglas von Merz.

(67 bis 68 Proc. Bleioxyd, 4 Proc. Kali, 28 bis 29 Proc. Kieselsäure.)
Schmelzpunkt 700°.

<i>t</i>	216	226	234	249	269	286	297	312	326	341
<i>R</i>	188600	113160	75440	37720	18860	11316	7544	3772	1886	943

Wurden die drei Glasplatten am Rande mit Schellackfirniss überzogen, einerseits auf eine Quecksilberfläche gelegt, die abgeleitet war, andererseits mit dem Zuleitungsdraht eines Kohlrausch'schen Sinus-elektrometers verbunden, welches durch einen geriebenen Ebonitstab eine bestimmte Ladung erhielt, so verminderte sich dieselbe um gleichviel bei I in 152 Sec., II 36 Sec. Bei dem Glase III war keine Ladung möglich. Eine Uebereinstimmung der Leitfähigkeit für Elektrizität mit der für Wärme war hier nicht nachzuweisen; in der That gehen auch in diesem Falle beide Erscheinungen unter ganz verschiedenen Bedingungen vor sich.

Nach weiteren Versuchen von Foussereau¹⁾ nach der §. 616 665 erwähnten Methode ist der nach der Formel $\log r = a - bt + ct^2$ berechnete Widerstand ihrer Cubikcentimeter in Megohms:

	spec. Gew.	<i>a</i>	$10^6 b$	$10^8 c$
Gewöhnliches Glas . .	2,539	3,00507	52664	373
Hartes böhmisches Glas	2,431	1,78300	49530	711
Krystallglas	2,933	7,22370	88014	28072

Der Widerstand von Glasflaschen, welche innen und aussen mit Quecksilber umgeben sind, steigt im Allgemeinen mit wachsendem Bleigehalt und mit der Dichtigkeit, indess nicht immer bei Kalkgläsern, und sinkt meist mit wachsendem Natrongehalt. Das schlechtest leitende Glas ist ein Trisilicat von Kali und Kalk mit Beimischung von Kali, Kalk und Natronkalktrisilicaten²⁾.

Sehr gut isolirendes Glas, wie es in Glasgow zur Construction der Quadrantelektrometer gebraucht wird, enthält 58,77 Proc. Si O₂, 9,28 K₂O, 3,77 Na₂O, 28,18 Pb O³⁾.

¹⁾ G. Foussereau, Compt. rend. 95, 216, 1882; Beibl. 7, 198. — ²⁾ Th. und A. Gray und Dobbie, Chem. News 45, 27, 1882. Proc. Roy. Soc. 34, 199, 1883; 36, 488, 1884; Beibl. 6, 500; 7, 302; 9, 130. — ³⁾ Primke, Dingl. J. 225, 174; Beibl. 1, 565, 1877.

666 Härtung vermindert den Widerstand des Glases bedeutend. So wuchs z. B. bei einem gehärteten Kalkglase nach sechstündigem Anlassen bei 500° der Widerstand auf das Zwei- bis Dreifache, bei Krystallglas auf das Zehn- bis Elffache. Von nicht gehärtetem Krystallglase vermindert sich dagegen der Widerstand beim Anlassen auf etwa $\frac{9}{10}$ des früheren. Schwächeres Anlassen von gehärtetem Krystallglas bei niederen Temperaturen erhöht seinen Widerstand weniger. Der Widerstand von frisch angelassenem Glase vermehrt sich noch allmählich mit der Zeit bis zu einem constanten Werth¹⁾.

667 Bei der Dehnung vermindert sich nach Barus²⁾ der Widerstand des Glases. Zwei U-förmige Röhren wurden mit Natriumamalgam gefüllt, welches für den Strom als Anode diente, und parallel neben einander in ein Glasrohr gehängt, welches Quecksilber als Kathode einer Batterie von 10 Grove'schen Elementen enthielt. Durch das Glasrohr wurde Wasserdampf geleitet oder darin Anilin zum Sieden gebracht.

Die Schenkel der einen dieser Röhren wurden an einem Brett befestigt, welches mit Gewichten belastet werden konnte. Die Widerstände der Röhren wurden mit einander verglichen. Dabei verminderte sich der Widerstand der gedehnten Röhren (innerer und äusserer Durchmesser 0,19 und 0,26 cm), welcher etwa 10 000 Ohm betrug, bei Belastungen mit 2, 5, 20 kg um 0,4, 1,2, 1,4 Proc.

Die Wirkung ist bedingt durch die Aenderungen der Dimensionen und durch Structuränderungen bei dem Zuge. Der erste Einfluss kann indess höchstens $\frac{1}{5}$ der beobachteten Wirkung hervorrufen.

Bei 100° sind die Versuche sicherer. Zwischen 5 und 19 kg Belastung ist die Abnahme des Widerstandes der Belastung proportional.

Bei 360° ist in der aus Natriumamalgam, Glas und Quecksilber bestehenden Combination eine elektromotorische Kraft von 1,4 Volt vorhanden. Auch zwischen den beiden neben einander befindlichen Röhren findet sich eine solche von etwa 0,2 Volt. Der Widerstand ist viel kleiner, als bei niederen Temperaturen, nur etwa 1000 Ohm. Bei etwas höherer Temperatur ist die Abnahme des Widerstandes nicht grösser als bei 100°. Glas verhält sich also gerade entgegengesetzt wie die Metalle, deren Widerstand bei der Dehnung steigt.

668 Der Widerstand von Porcellanröhren pro Cubikcentimeter beträgt nach Foussereau³⁾ in Millionen Megohms bei 60° 751 und bei 180° 0,052. Nach L. Poincarré⁴⁾ ist die Leitfähigkeit von Porcellanröhren, welche in ein Bad von salpetersaurem Silber oder geschmolzenem

¹⁾ Foussereau, Compt. rend. 96, 785, 1883; Beibl. 7, 544. — ²⁾ Barus, Sill. Amer. J. [3] 37, 839, 1889; Beibl. 14, 127. — ³⁾ G. Foussereau, Compt. rend. 97, 996, 1883; Beibl. 8, 130. — ⁴⁾ L. Poincarré, Compt. rend. 109, 174, 1889; Beibl. 13, 897.

Chlorsilber tauchen und innen und aussen mit cylindrischen Silber-
elektroden versehen sind

$$c_t = 10^{-6} (0,0573 t + 0,04125 t^2 - 16,30).$$

Sie ist also sehr klein.

Krystallisirte Salze, Kupfervitriol in Krystallen, Platten von 669
schwefelsaurem Manganoxydul, Parallelepiped von Kalialaun leiten den
Strom von 20 Meidinger'schen Elementen, Krystalle von Seignette-
salz erst, wenn die Elektroden von Quecksilber auf 40° erwärmt werden.

Gefrorene Lösungen von Chlorblei, Barythydrat und Kalkhydrat in
destillirtem Wasser leiten gut und zeigen Polarisation, gefrorene sehr
verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kali aber nicht¹⁾.

Bei den Krystallen kann die eingeschlossene Mutterlauge, die z. B.
gerade beim Kupfervitriol und Alaun auch die Messung der Spannkkräfte
sehr unsicher macht, störend einwirken.

In einzelnen Fällen können sich concentrirtere Lösungen des ge-
lösten Körpers unter Ausscheidung von reinem Wassereis bilden, die
relativ gut leiten. Auch sind gleichmässige Contacte schwer herzustellen
und so exacte Messungen nicht wohl möglich.

Nach der Methode §. 616 fand G. Fousserieau²⁾ den Widerstand
fester Salze nahe dem Schmelzpunkte mehrere 1000 mal grösser, als den
der geschmolzenen Salze. Er steigt beim Sinken der Temperatur ähnlich
wie beim Glase. Bei Kaliumchlorat ist der Widerstand etwa der der sehr
schlecht leitenden Bleigläser, bei den salpetersauren Salzen kleiner, etwa
der der besser leitenden Kalkgläser, bei Kalisalpeter etwa 4- bis 15 mal
kleiner als bei Natronsalpeter bei denselben Temperaturen. Beim Ab-
kühlen des Kalisalpeters nimmt zwischen 118 und 106° der Widerstand
plötzlich auf das Zwölffache zu. Salpetersaures Ammon hat einen etwa
1 000 000 mal kleineren Widerstand. Ein Gemenge von gleichen Aequi-
valenten Kali- und Natronsalpeter leitet 1500 mal besser als das erste
und 6000 mal besser als das zweite Salz. Bekanntlich besitzt das
Gemenge auch einen niederen Schmelzpunkt als die einzelnen Salze.
Chlorzink ändert beim Erstarren seinen Widerstand viel weniger als
obige Salze; es leitet etwa 1000 mal besser als Kalisalpeter.

Graetz³⁾ hat verschiedene Salze in zwei Gussstahlcylindern von 670
5,8 cm Höhe, 1,9 cm weitem Durchmesser und 2,08 cm Wanddicke, deren
einer aus zwei halbcylindrischen, durch Ueberfangsschrauben zusammen-
gedrückten Hälften bestand, durch einen in dieselben mittelst einer
Schraube hineingepressten Pressstempel zusammengedrückt. Der Boden
der Cylinder, sowie der Pressstempel waren mit Klemmschrauben ver-
sehen. Die Contactflächen des Cylinders und Stempels mit dem Salz

¹⁾ Groos, Berl. Monatsber. 1877, S. 500. — ²⁾ Fousserieau, Compt. rend.
98, 1325, 1884; Beibl. 8, 828. — ³⁾ L. Graetz, Wied. Ann. 29, 314, 1886.

waren aus Platin. Platinirte Flächen gaben dieselben Resultate. Die Salzcyylinder waren im Mindesten 0,6 cm hoch und hatten 2,5 qcm Querschnitt. Etwaige hygroskopische Feuchtigkeit wurde daran erkannt, dass mit der Zeit der Widerstand zunimmt, wenn die Feuchtigkeit auf den Boden sinkt und bei Aufhören des Druckes bedeutend abnimmt, während sich trockene Salze umgekehrt verhalten.

Die Substanzen lassen sich in zwei Gruppen theilen. Bei einem Druck von 4000 bis 4500 Atmosphären nimmt der mittelst der Wheatstone'schen Brücke bestimmte Widerstand bei Chlorsilber, Jodsilber, Bromsilber sofort bis auf $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{250}$ seines Anfangswerthes ab; bei Chlorblei, Bromblei, Jodblei erst allmählich bis auf $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{40}$, was bei diesen letzteren Salzen von einer allmählichen Polymerisation herrühren könnte. Bei Aufhebung des Druckes nimmt bei trockenen Salzen der Widerstand wieder etwas zu. Bei anderen Salzen sind die Resultate sehr schwankend.

- 671 Aendert sich durch Erwärmen die Structur der festen Salze, so ändert sich auch ihre Leitfähigkeit dauernd, wie Rosenthal¹⁾ an zusammengepressten Salzen nach der Methode von F. Kohlrausch durch Vergleichung mit Graphitwiderständen gezeigt hat. Die gepulverten Körper wurden in Stahlcyindern von 12 mm Weite bei höherer Temperatur, 360°, zu massiven Stücken von 4 bis 10 mm Höhe gepresst, und parallel zur Axe zwei nicht ganz hindurch gehende Löcher gebohrt, welche graphitirt und mit geschmolzenem Rose'schen Metall zum Einsetzen der Leitungsdrähte gefüllt wurden. Mit Berücksichtigung der kaum ganz zu beseitigenden Mängel der Contacte bei wiederholtem Einschmelzen ergab sich für chromsaures Blei, wie bei allen Elektrolyten eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur, daneben aber eine Abnahme derselben mit der Zeit. Dieselbe zeigt auch geschmolzenes chromsaures Blei; sie tritt nach wiederholtem Erwärmen und Abkühlen bei sofortiger Bestimmung der Leitfähigkeit nicht mehr bedeutend hervor und verschwindet nach frischem Graphitiren nicht merklich. Es ist also wahrscheinlich, dass die Abnahme von einer molecularen Umlagerung herrührt.

Ebenso leitet kalt gepresstes amorphes Chlorblei bei einer bestimmten Temperatur nach vorheriger Erwärmung auf eine höhere Temperatur besser und behält die bessere Leitung mit der Zeit bei. Auch krystallinisches Chlorblei zeigt im Wesentlichen dieselbe Erscheinung. Zusammengepresstes krystallinisches Bromblei leitet namentlich bei nicht hohen Temperaturen besser als amorphes. Nach Erhitzen auf hohe Temperaturen leiten beide Modificationen besser, die krystallinische gepresste namentlich bei tiefen, die amorphe gepresste bei höheren.

Jodblei lässt sich schlechter graphitiren, es leitet merklich erst von 200° an. Die beiden Modificationen zeigen keinen wesentlichen Unter-

¹⁾ Rosenthal, Wied. Ann. 43, 700, 1891.

schied. Gepresstes Bleioxyd vermehrt beim Erwärmen seine Leitfähigkeit dauernd, das kalt gepresste stärker als das warm gepresste. Zerriebenes Glas wird beim Pressen erst bei 330° fest und leitet bei 350° noch nicht, bei höherer Temperatur aber relativ sehr gut, nach dem Erkalten noch bei 300° , gepresstes Bleiborat leitet erst von 340° , Kaliumbichromat bei 310° , wenn sie plastisch werden.

K_2SO_4 , Flussspath, $CoBoO_3$, Ultramarin, K_2CrO_4 , bei 350° gepresst, leiten bei höheren Temperaturen der Reihe nach schlechter. Kalt gepresstes Eisenoxyd beginnt bei 300° eine mit steigender Temperatur wachsende Leitfähigkeit zu zeigen, Wismuthoxyd bei 310° , kalt gepresstes Kieselsäureanhydrid und Aluminiumoxyd zeigen keine Leitfähigkeit.

Die Belichtung lichtempfindlicher Salze ändert nach Svante Arrhenius¹⁾ ihre Leitfähigkeit. Er wickelte um eine rechteckige Glasplatte (4×5 cm) zwei parallele Silberdrähte im Abstände von 2 mm, strich darauf eine ammoniakalische Lösung von Chlor- oder Bromsilber und erhitzte sie langsam, bis eine dünne Haut von Chlorsilber oder Bromsilber zurückblieb. Auf die Platte wurden durch einen 1 cm breiten Schlitz in einem Schirm verschiedene Theile eines 7,2 cm langen Spectrums geworfen. Die Silberdrähte waren mit einem Spiegelgalvanometer (1 Scalentheil Ausschlag $= 7 \times 10^{-11}$ Amp.) in den Kreis einer Säule von 40 Clark'schen Elementen eingeschaltet. Ohne Belichtung gab das Galvanometer einen constanten Ausschlag, mit Belichtung einen grösseren, der bei der Verdunkelung auf den früheren Werth zurückkehrte. Bei 0,60, 0,473, 0,24 cm Breite des das Spectrum liefernden Spaltes war für jede einzelne Stelle des Spectrums die Wirkung des Lichtes wesentlich proportional der Lichtintensität. Für die verschiedenen Farben wuchs die Wirkung vom Roth bis zur Linie G erst langsam, dann schneller und darauf wieder langsamer und fiel dann bis zum Ultraviolett in umgekehrter Reihenfolge. Die Wirkung ist also nicht durch die Erwärmung verursacht, sondern entspricht der Stärke der photochemischen Wirkung. Arrhenius nimmt an, dass die Lichtstrahlen, wenn sie isochron mit den Ionen des Salzes schwingen, sich direct in Bewegungsenergie der letzteren umwandeln und dadurch die Leitfähigkeit gesteigert wird. — Es könnte aber auch durch die Belichtung das Silberchlorid partiell in Silberchlorür und Chlor zerfallen, welches letztere in ersterem absorbiert bleibt, und dass dadurch die Leitfähigkeit geändert werden. In der Dunkelheit bildete sich dann das Silberchlorid zurück.

Ueber die Leitfähigkeit geschmolzener Salze und ähnlicher Verbindungen im Allgemeinen sind von Hampe²⁾ Versuche angestellt.

¹⁾ Svante Arrhenius, Wien. Ber. [2] 96, 831, 1887; Beibl. 12, 119. —

²⁾ Hampe, Chemikerzeitung 11, Nr. 54 u. folg. 1887; 12, Nr. 1 u. folg. 1888; Beibl. 12, 258.

Die Verbindungen wurden in Röhren von schwer schmelzbarem Glase, ausnahmsweise auch in Platintiegeln untersucht und die Stärke des hindurchgeführten Stromes einer Tauchbatterie von acht hinter einander geschalteten Chromsäureelementen an einer Tangentenbussole oder einem Galvanometer mit astatischer Nadel bestimmt. Die Verbindungen waren chemisch rein und wasserfrei; zuweilen wurden sie in absolut wasserfreiem Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff gelöst. Die Haloidsalze von Li, Na, K, Rb, Cs leiten in geschmolzenem Zustande gut, Cu_2Cl_2 gut, CuCl_2 zersetzt sich beim Schmelzen, die alkoholische Lösung leitet. AgCl ist von W. Kohlrausch untersucht (s. w. u.). AuCl_3 in CS_2 gelöst leitet nicht; in Aether wird es zersetzt, in Wasser wird Salzsäure abgeschieden und die Lösung leitet in Folge dessen. BeCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , CaBr_2 , SrCl_2 , BaCl_2 leiten geschmolzen.

ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnJ_2 leiten geschmolzen, nach dem Erstarren nicht mehr; in Aether gelöst leiten sie ebenfalls, noch besser in Alkohol. CdCl_2 , CdBr_2 , CdJ_2 leiten geschmolzen und in Alkohol gelöst. HgCl_2 geschmolzen leitet sehr schlecht, HgBr_2 und HgJ_2 aber leiten, indess ohne sichtbare Erscheinungen. HgCl_2 in Aether isolirt, Hg_2Cl_2 leitet halb geschmolzen in zugeschmolzenen Glasröhren.

BCl_3 isolirt, reines AlCl_3 leitet geschmolzen nicht, ebensowenig AlBr_3 , in Alkohol gelöst zersetzt es sich; gegentheilige Resultate beruhen auf Verunreinigungen. Y_2Cl_6 leitet nicht. La_2Cl_6 leitet geschmolzen; GaCl_3 desgleichen; GaCl_3 ebenso, aber schlechter. InCl_3 leitet schwach; TlCl schwach. CCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4 , TiBr_4 , ZrCl_4 leiten nicht; Ce_2Cl_6 geschmolzen leitet, ThCl_4 in einer geschlossenen Glasröhre geschmolzen ebenfalls, aber schwach. SnCl_4 leitet nicht, SnCl_2 geschmolzen sehr gut, PbCl_2 , PbBr_2 , PbJ_2 leiten geschmolzen, auch pulverförmig (vgl. §. 661), VCl_4 isolirt, VCl_3 in Wasser gelöst leitet, in Alkohol schwach. VOCl_3 isolirt. NbCl_5 geschmolzen isolirt; Di_2Cl_6 geschmolzen leitet sehr gut; TaCl_5 leitet; PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , PBr_3 , PBr_5 , PJ_3 , PJ_5 , AsCl_3 isoliren; SbCl_3 leitet geschmolzen schwach; SbCl_5 , SbJ_5 isoliren; SbBr_3 , SbJ_3 leiten schwach, letzteres besser als die ersteren. BiCl_3 und BiCl_5 leiten geschmolzen gut, ebenso BiBr_3 , BiBr_5 ; Cr_2Cl_6 leitet nicht, CrCl_3 geschmolzen leitet elektrolytisch unter Abscheidung von Chrom; MoCl_5 isolirt, in wässriger Lösung ist es wohl zersetzt; MoCl_3 in Aether leitet nicht, wohl aber in Alkohol. MoO_2Cl_2 in Aether leitet nicht, in Alkohol ist die Lösung sauer, wird in Folge dessen elektrolytisch und giebt am negativen Pol blaues Oxyd.

MoOCl_4 leitet nicht; $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ in Aether wird secundär zerlegt; WCl_6 , WCl_5 , WCl_4 , WOCl_4 leiten nicht; UCl_4 leitet geschmolzen, ebenso UO_2Cl_2 ; JO_3 in Alkohol leitet (wohl durch secundäre Processe). SCl_2 , S_2Cl_2 leiten nicht; Se_2Cl_2 leitet etwas; SeCl_4 in Aether nicht. TeCl_3 , TeCl_4 , TeJ_2 leiten; HCl , HBr , HJ leiten nicht (§. 679). MnCl_2 geschmolzen leitet, ebenso FeCl_2 ; FeCl_3 leitet ebenso wenig wie AlCl_3 ; CoCl_2 und NiCl_2 geschmolzen leiten; OsCl_4 leitet nicht, GeCl_4 ebenso wenig.

Die Leitfähigkeit geschmolzener Salze hat F. Braun¹⁾ auch 674 quantitativ zu bestimmen versucht. Der Strom einer Säule wurde durch eine Tangentenbussole und einen zickzackförmigen Draht geleitet, und von verschiedenen Stellen desselben mittelst Quecksilbernäpfen ein Theil des Stromes durch einen Rheostaten R , ein Spiegelgalvanometer B_1 und das zu untersuchende Salz geleitet. Durch eingefügte Gyrotropen konnte der Strom in den einzelnen Theilen der Leitung umgekehrt werden. Mittelst eines anderen Stromwenders wurde das Salz nach dem Durchleiten des Stromes aus seinem Kreise ausgeschaltet und unter Einfügung einer Röhre voll Zinkvitriollösung mit einem zweiten Spiegelgalvanometer B_2 verbunden, dessen Ausschlag die an den Elektroden im Salz erzeugte elektromotorische Kraft der Polarisation maass.

Je nach der Schmelzbarkeit werden die Salze in einem innen verzinkten Platintiegel mit eingesenktem, ebenfalls verzinktem Platinblech, oder in flachen Porcellantiegeln, oder in U-förmigen Röhren mit unterer capillarer Biegung geschmolzen, in welche die Elektroden eingesenkt werden, die Leitungsvermögen k mit denen bei Füllung mit Zinkvitriollösung verglichen und so auf das des Quecksilbers gleich 10^8 reducirt. Die Resultate sind ziemlich unregelmässig. Die direct beobachteten, noch nicht reducirten Widerstände schwanken innerhalb der unter Δ verzeichneten Grenzen. S ist der Schmelzpunkt.

	KNO_3	NaNO_3	Na_2CO_3	Na_2SO_4	NaCl	SrCl_2
K	6500	31 475	2150	3680	8660	2260
Δ	324—556	5—12,5 etc.	2,293—2,635	1,396—1,531	0,48—0,83	1,76—3,17
S	342	314	1150	1280	960	910
	PbCl_2	KJ	AgNO_3	desgl. eben erstarrt	ZnCl_2	desgl. eben erstarrt
K	25 300	11 500	8688,5	4120	85,9	8,68
Δ	1,62—2,00 etc.	—	571,5—605,2	—	33 640—44 172	367 000—419 400
S	580	666	—	—	—	—

G. Foussereau²⁾ findet nach der Methode von Fuchs, wobei die 675 Salze in einer 0,8 cm weiten, 1,2 cm langen horizontalen Glasröhre geschmolzen werden, welche durch sehr enge Oeffnungen mit vier verticalen, zur Aufnahme der den Strom zuleitenden Elektroden und der zum Elektrometer führenden Drähten bestimmten Glasröhren communicirte, den Widerstand W pro Cubikcentimeter von

	KNO_3		NaNO_3		NH_4NO_3		$1 \text{ Aeq. KNO}_3 + 1 \text{ Aeq. NaNO}_3$	
Temp.	329	355	300	356	154	186	219	356
<i>W</i>	1,66	1,31	2,27	1,50	3,09	2,09	2,40	0,86
	$1 \text{ Aeq. KNO}_3 + 1 \text{ Aeq. NaNO}_3$ $+ 2 \text{ Aeq. NH}_4\text{NO}_3$						KCl	ZnCl_2
Temp.							359	258 310
<i>W</i>							4,19	4,47 2,90

¹⁾ Braun, Pogg. Ann. 154, 161, 1875. — ²⁾ G. Foussereau, Compt. rend. 98, 1326, 1884; Beibl. 8, 828.

Die geschmolzenen Salze leiten also weit besser, als die kalten Salzlösungen¹⁾.

676 Bouty und L. Poincaré²⁾ erhitzen kurze, dicke, die Salze enthaltende, mit Asbest umgebene Glasröhren von der Form der üblichen Widerstandsgefäße in einem doppelten eisernen Tiegel und bestimmen die Temperatur durch ein Quecksilber- oder Luftthermometer bzw. ein Thermoelement Platin-Rhodiumplatin. Als Elektroden dienen Asbestdochte, welche einerseits in das geschmolzene Salz tauchen, andererseits in ein mit der betreffenden Lösung gefülltes Gefäß, mit welcher Lösung sie auch getränkt sind. Die dadurch erzeugte elektromotorische Kraft ist kleiner als $\frac{1}{1000}$ Daniell.

Durch Anwendung von Silberelektroden und Zusatz einer Spur von Silbernitrat bzw. Chlorsilber wird nach L. Poincaré³⁾ die sehr störende Polarisierung aufgehoben; deshalb verwendet er auch als Zersetzungsgefäß eine verticale Porcellanröhre, in welche er an der Grundfläche und 5 bis 6 cm darüber Silberplatten legt und die in einen etwa 8 cm hohen, mit dem geschmolzenen Salz gefüllten und in einem Perrot'schen Ofen erhitzten Tiegel eingesenkt sind. Die Elektroden sind mit Silberdrähten verbunden, welche durch Röhren einer schwer schmelzbaren Erde geführt sind und die einmal die Zuleitung des Stromes, dann die Abnahme des Potentials von den Elektroden gestatten.

Die Leitfähigkeiten λ_t einer Reihe von Salzen bei der Temperatur t lässt sich durch die Formel $\lambda_t = \lambda_\vartheta [1 + \alpha (t - \vartheta)]$ darstellen, wo ϑ eine Temperatur ist, um die herum besonders viele Versuche angestellt worden sind. Δ bezeichnet die Temperaturgrenzen der Versuche:

	KNO ₃	NaNO ₃	AgNO ₃	NO ₄ NO ₃	KCl	NaCl	CaCl ₂	PbCl ₂
ϑ	350	350	350	200	750	750	750	600
λ_ϑ	0,724	1,302	1,220	0,400	1,788	3,400	1,160	1,970
$10^4\alpha$	50	50	27	73	68	60	46	20
Δ	335–515	325–380	272–375	172–213	702–800	720–780	710–760	508–730

	KBr	NaBr	KJ	NaJ	KClO ₃	NaClO ₃
ϑ	750	750	650	650	355	265
λ_ϑ	1,400	2,850	1,160	2,300	0,454	0,653
$10^4\alpha$	45	45	40	40	—	—
Δ	710–790	710–800	605–680	615–700	350–360	260–270

¹⁾ Beim Ausfluss aus Capillarröhren, z. B. bei einem Gemisch von 1 Aeq. KNO₃ und 1 Aeq. NaNO₃, welches bei 219° schmilzt, ergab sich die Reibung f und der Widerstand W :

Temp.	232	261	283	306	332	355
W	2,16	1,69	1,41	1,25	1,03	0,86
f	4,04	3,44	2,85	2,33	1,88	1,64
f/W	1,87	1,98	2,02	1,87	1,83	1,90

Die Quotienten f/W variieren also nicht zu sehr (s. Bd. II). — ²⁾ Bouty und L. Poincaré, Compt. rend. 107, 88, 332, 1888; Beibl. 12, 802, 803. — ³⁾ L. Poincaré, Compt. rend. 108, 138; 109, 174, 1889; Beibl. 13, 523, 897; Journ. de Phys. [2] 9, 473, 1890; Beibl. 15, 115.

Bei PbCl_2 zeigen sich erhebliche Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung an den Beobachtungsgrenzen.

Die Dichtigkeiten der geschmolzenen Salze nahe beim Schmelzpunkte sind:

KNO_3	NaNO_3	AgNO_3	KCl	NaCl
1,84	1,84	3,9	1,65	1,65

Die Temperaturcoefficienten sind diesen Dichtigkeiten nahe umgekehrt proportional.

Die molecularen Leitfähigkeiten für 1 Mol. Salz in der Volumeinheit sind für

KNO_3	NaNO_3	NH_4NO_3	AgNO_3	KCl	NaCl
0,0397	0,0602	0,0420	0,0837	0,0813	0,112

Sie sind also für KNO_3 und NH_4NO_3 , ebenso für NaNO_3 und AgNO_3 einander nahe gleich.

In gleichen Abständen (35°) vom Schmelzpunkt t_0 sind die molecularen Leitfähigkeiten λ_m je der Chlorüre, Bromüre und Jodüre unter einander gleich. Sie sind für die Temperaturen t :

	Chlorüre	Bromüre	Jodüre
t_0	715	700	600
t	750	735	635
λ_m	0,1206	0,1240	0,1236

Das Verhältniss der molecularen Leitfähigkeiten der geschmolzenen Kalium- und Natriumsalze ist von der Natur der Säure ziemlich unabhängig. Dasselbe ist für die beiden Salze von

HNO_3	Cl	Br	J	HClO_3
1,516	1,483	1,681	1,762	1,726

Beim Erstarren wächst der Widerstand auf das 500fache und nimmt dann schnell mit einem etwa 300mal so grossen Coefficienten zu.

Bei fünf Gemischen von p und q Volumen von geschmolzenem KNO_3 und NaNO_3 wurde bestätigt, dass sich die Leitfähigkeit durch die Formel

$$\lambda = (\lambda'p + \lambda''q)/(p + q) \times [1 + \beta(t - \gamma)]$$

darstellen lässt, wo λ' und λ'' die beiden Salzen zukommenden Werthe von λ , für beide $\beta = 0,005$, $\gamma = 350^\circ$ ist. Die Leitfähigkeit ist also die mittlere.

Sehr eigenthümlich verhält sich nach Wilhelm Kohlrausch in 677 U-förmigen Röhren zwischen Silberelektroden geschmolzenes Jodsilber, ganz abweichend von dem Verhalten von Chlor- und Bromsilber. Die Bestimmungen geschahen nach der Methode von F. Kohlrausch.

Der Leitungswiderstand von in U-förmigen Röhren zwischen Silberelektroden geschmolzenem Chlor- und Bromsilber steigt mit abnehmender Temperatur langsam und gleichmässig bis etwas über den Schmelzpunkt

(nach W. Kohlrausch¹⁾ nicht unter 485 bez. 427°), dann etwas schneller und nach dem Erstarren ausserordentlich schnell. Bei Jodsilber nimmt zwar auch der Widerstand beim Erkalten bis zum Schmelzpunkt langsam zu, dann aber unterhalb desselben noch ganz ebenso; erst bei etwa 150° biegt sich die Curve steil nach oben und der Widerstand nimmt sehr schnell zu; so dass beim Schmelzpunkte kein Sprung vorhanden ist. Eine Beziehung des Widerstandes zur Zähigkeit ist hier direct nicht vorhanden. Bei etwa 145° dehnt sich bei der Abkühlung das Jodsilber entsprechend der dabei stattfindenden schnellen Widerstandsänderung sehr stark aus und geht aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand über. Da sich die Silberhaloide noch im festen Zustande, selbst bei Zimmertemperatur, durch den Strom polarisiren, so leiten sie auch noch im festen Zustande elektrolytisch. Jodsilber leitet dabei am schlechtesten, besser Bromsilber, am besten Chlorsilber.

Ein Gemisch von Chlorsilber und Jodsilber besitzt bei höheren Temperaturen einen mittleren Widerstand zwischen denen der Componenten; derselbe wächst allmählich beim Erkalten; bei dem tiefer als denen der Componenten liegenden Erstarrungspunkte wächst der Widerstand bedeutend und steigt etwas unterhalb der Temperatur, wo das Jodsilber seine Structur ändert, noch einmal sehr schnell.

678 Grätz²⁾ schmolz die Salze in kleinen Porcellannäpfchen in einem Sandbade und liess dasselbe sehr langsam abkühlen. In die Salze tauchten viereckige, 20 cm lang im Sandbade fortgeführte, meist platinirte Platindrähte. Die Temperatur wurde durch graduirte Thermoelemente bestimmt. Trotz Rissen nach dem Erstarren waren die Resultate doch recht regelmässig.

In allen Fällen steigt die Leitfähigkeit k mit der Temperatur unter oder über dem Schmelzpunkte. Meist tritt beim Schmelzpunkte selbst keine wesentliche Aenderung der Leitfähigkeit ein; bei anderen Salzen ändert sich λ schon unterhalb desselben sehr schnell, bei noch anderen ist die Aenderung stetig. Bei folgenden Salzen, deren Schmelzpunkt s sei, tritt ein Maximum der Leitfähigkeit λ bei der Temperatur t_{max} ein:

	CdCl ₂	CdBr ₂	CdJ ₂	PbCl ₂	ZnJ ₂
s	538	585	404	520	450
t_{max}	520	572	320	420 ³⁾	450

	ZnCl ₂	KNO ₃	SnCl ₂	AgBr ⁴⁾	AgCl ⁴⁾	AgJ ⁴⁾
s	262	336	250	420	487	550
t_{max}	270	245	200—220	420	500	139

Also nur bei ZnCl₂ und AgCl₂ liegt das Maximum oberhalb des Schmelzpunktes, bei ZnJ₂ und AgBr₂ fällt es mit demselben zusammen.

¹⁾ W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17, 642, 1882. — ²⁾ L. Grätz, Wied. Ann. 40, 18, 1890. — ³⁾ Ein kleineres Maximum bei 500°. — ⁴⁾ Letztere drei nach W. Kohlrausch.

Wenn bei einzelnen Salzen, wie z. B. Chlorblei, beim Schmelzpunkte keine plötzliche Aenderung der Leitfähigkeit eintritt, so kann das nach Rosenthal (l. c. §. 671) sehr wohl davon herrühren, dass dieselben schon lange vor dem Schmelzen sehr plastisch sind.

b) Wasserfreie Wasserstoffsäuren, Anhydride der Säuren,
organische Verbindungen.

Da die geschmolzenen Salze, Chlorblei u. s. f. leiten, so sollte 679 man das Gleiche zunächst von den wasserfreien Wasserstoffsäuren vermuthen; indess hat schon Gore¹⁾ gezeigt, dass zwischen zwei 0,16 mm von einander entfernten Platinelektroden durch condensirte wasserfreie Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure kein an einem in den Schliessungskreis eingefügten Galvanometer erkennbarer Strom hindurchgeht.

Bleekrode²⁾ hat diese Verhältnisse weiter untersucht und auch auf andere Körperreihen ausgedehnt. Die Gase wurden in einem starken Glasrohre entwickelt, in dessen eines Ende ein langer, bis zum anderen Ende reichender Platindraht eingeschmolzen war. In das Rohr wurden, durch Löschpapier getrennt, die zur Gasentwicklung erforderlichen möglichst reinen Substanzen, z. B. concentrirte Schwefelsäure und Salmiak, gebracht, dann das Rohr oben umgebogen und daselbst ein kleiner Platindraht eingeschmolzen, der sich dem ersten auf 2 bis 3 mm näherte. Durch Schütteln u. s. f. wurde die Gasentwicklung eingeleitet und das Gas condensirte sich in dem die beiden Elektroden enthaltenden Theile. Auch die übrigen Substanzen wurden ähnlich in geraden kurzen Röhren untersucht. Die Elektroden wurden unter Einschaltung eines Galvanometers mit den Polen einer Säule von 20 und selbst 80 Bunsen'schen Elementen verbunden. Nach dem Durchleiten des Stromes der Säule wurden die Elektroden mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden, um den etwa entstehenden Polarisationsstrom zu beobachten. Indess stellt sich hierbei die sehr schlechte Leitfähigkeit der Substanzen meist hindernd in den Weg³⁾.

Unter den Wasserstoffsäuren war nur Cyanwasserstoff ein guter Leiter; er wurde durch den Strom zersetzt und zeigte Polarisation.

Als sehr schlechte Leiter erwiesen sich HCl, dann HBr, HI, H₂S, H₃As, SO₂, CO₂, B₂O₃, As₂O₃, auch SO₃, welches meist in Folge eines geringen Wassergehaltes sehr schwach leitet, ferner OsO₄ und N₂O₄⁴⁾.

¹⁾ Gore, Proceed. Roy. Soc. 1869, p. 256. — ²⁾ Bleekrode, Wied. Ann. 3, 161, 1878. — ³⁾ Siehe indess die Polemik von Hittorf, Wied. Ann. 4, 374, 1878, und Bleekrode, Wied. Ann. 6, 241, 1879. — ⁴⁾ Faraday, Bleekrode und Hittorf.

Nach Hittorf¹⁾ leitet Chromsäureanhydrid nicht, welches so lange geschmolzen ist, dass eine darüber gebrachte Glasplatte nicht mehr mit Wasser beschlägt, ebenso wenig Chromoxychlorid.

Molybdänsäure leitet nach Buff und Hittorf unter Zersetzung; Vanadinsäure nach Buff ebenfalls, was wegen der Analogie mit der Phosphorsäure nach Hittorf zweifelhaft ist.

Die Anhydride der Essigsäure, Benzoësäure, Phtalsäure, Aepfelsäure, Buttersäure leiten alle sehr schwach, am besten noch das erstere (siehe weiter unten).

Bromjod leitet nach Hittorf, l. c., nicht, ebenso nicht die übrigen Verbindungen von Cl, Br, J unter einander²⁾.

680 Wasserfreies Ammoniak zeigt nach Bleekrode zwischen den Elektroden eine starke Gasentwicklung und Bläuung³⁾, die positive Elektrode schwärzt sich; unter den Ammoniakderivaten leiten Aethylamin und Methylamin ebenfalls schwach, die höheren Glieder der Reihe, Propylamin u. s. f. kaum; ebenso auch die doppelten und dreifach substituirten Ammoniake, Di- und Triäthylamin u. s. f. Benzamid, Acetamid, Formamid und Butylamid leiten recht gut und werden zersetzt. Flüssiges Cyan, CS_2 , C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , CCl_4 , leiten sehr schlecht. Diäthyl, Chlor-, Jod-, Brom- und Sulfäthyl, Aethylenchlorid und -bromid, Mercaptan, Dimethyl, Jodmethyl, Amylen, Amylenbromid, Chlor-, Brom-, Jod- und Sulfamyl, Sulfallyl, Amylalkohol, Benzol, Brom-, Nitro- und Binitrobenzol, Nitrophenol, Trinitrophenol, Toluol, Bromtoluol, Ortho- und Paranitrotoluol, Binitrotoluol, Naphtalin leiten sehr schlecht. Trichlorallyl, Tribromallyl, Jodallyl, Phenol, Nitronaphtalin, Binitronaphtalin leiten etwas besser, Nitroanilin recht gut. — Bei Anwendung einer Säule von W. de la Rue von 1040 Chlorsilberelementen zeigte sich bei CS_2 , C_6H_6 , SnCl_4 , SO_2 , HCl , CN keine Polarisation. Bei den Versuchen mit der letzteren Säule, auch bei Verbindung der Elektroden mit den Polen eines Inductoriums, welches in der Luft 15 mm lange Funken gab, erschienen oft wellenartige Bewegungen der Flüssigkeit und Oscillationen der Elektroden, auch brauste die Flüssigkeit an denselben auf, wenn sie nicht gekühlt wurde, eventuell wurde dabei, auch unter Funkenerscheinung, die Röhre zertrümmert. Diese Erscheinungen dürften indess nicht immer direct eine Leitung des Stromes durch die Substanzen beweisen, sie sind theils durch Wärmewirkungen, zum Theil durch dunkle Entladungen an den Elektroden, theils durch mechanische Bewegungen der Flüssigkeiten von den Elektroden fort durch Convection bedingt (s. w. u.).

¹⁾ Hittorf, Pogg. Ann. 106, 567, 1859; Wied. Ann. 4, 374, 1878. — Die gegentheiligen Resultate von Buff, Lieb. Ann. 90, 257, 1854, beruhen wohl auf Wassergehalt. — ²⁾ Hittorf, Wied. Ann. 4, 405, 1878. Gegentheilige Resultate von Brown (Phil. Mag. [5] 31, 149, 1891; Beibl. 15, 586) dürften auf Verunreinigungen beruhen. — ³⁾ Vergl. auch Weyl (Pogg. Ann. 123, 350, 1864), der die Bläuung auf die Bildung von $\text{NH}_3 + \text{H}$ zurückführt.

Eine grössere Reihe von organischen Verbindungen hat auch 681 Bartoli ¹⁾ in qualitativer Beziehung untersucht. Die festen Substanzen wurden zwischen Metallplatten von 1 cm Durchmesser, die Flüssigkeiten in Reagirgläsern zwischen parallelen Platindrähten oder -blechen, bez. in U-förmigen Röhren untersucht. Als Säule dienten 400 Chromsäureelemente und 400 Elemente Kupfer-Zink in Lösung von Natronsalpeter. Auch wurde ein kleiner Inductionsapparat mit 1 bis 2 mm langen Funken verwendet. Ferner wurde bei Petroleum u. s. f. der Elektricitätsverlust einer elektrisirten, in dasselbe eingesenkten Metallkugel mit der Zeit gemessen.

Alle festen Kohlenstoffverbindungen sind Nichtleiter.

Wird in einer nichtleitenden Flüssigkeit ein im flüssigen Zustande leitender Körper gelöst, so leitet die Lösung (z. B. verharztes Terpen- tinöl).

Bleibt also eine nichtleitende Flüssigkeit auch nach Auflösung eines festen Körpers nichtleitend, so ist der feste Körper im flüssigen Zustande ein Nichtleiter (Anthracen).

Eine nichtleitende Flüssigkeit bleibt bei der Temperaturerhöhung nichtleitend, eine leitende vermehrt ihre Leitfähigkeit bei der Abkühlung. (Paraffin und Benzol bleiben Nichtleiter, Chlor- und Bromschwefel leiten bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen aber nicht mehr und dann auch nicht mehr nach dem Erkalten.)

Weder bei sehr niedriger, noch bei der Siedetemperatur leiten die flüssigen Kohlenwasserstoffe, sowie ihre Substitutionsproducte bei Ersatz von H durch Cl, Br, J, Cy, die Chlorüre, Bromüre, Oxyde u. s. f. der Alkoholradicale, die gemischten Aether u. s. f. - Leiter sind Wasser, die Alkohole und Isoalkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren, Anhydride, Chinone, Phenole, flüssiges Ammoniak, die Amine und ihre Substitutionsproducte bei Ersatz des Wasserstoffs im Radical durch Cl, Br u. s. f. (z. B. Chloral).

Im Allgemeinen sinkt in homologen Reihen die Leitfähigkeit mit der Complicirtheit des elektropositiven Radicals, bezw. mit der Zähigkeit ¹⁾.

Speciell leiten die Amide und Anilide, Formamid, Acetamid, Propionamid, Benzamid, Bromamidnaphtalin, Mono-, Bi- und Triacetamid, Bi- und Tribromacetamid, Formanilid, Acetanilid, Benzanilid in flüssigem Zustande sehr gut, wie schon Bleekrode fand, und ihre Leitfähigkeit wächst mit der Temperatur; einige leiten auch gleich nach dem Erstarren, und zwar um so weniger, je tiefer die Temperatur unter den Erstarrungspunkt sinkt. Ebenso leiten die Amine der aromatischen Reihe, Phenylamin und Phenylanilin, Diphenylamin, Dimethylanilin, Aethyl- und Diäthylanilin, Toluidindiamin, Paratoluidin, Orthotoluidin, Naphtylamin, Rosanilin in Chloroform u. s. f. ²⁾.

¹⁾ Bartoli, Atti della R. Acc. di Lincei Trasunti [3] 8, 334; Beibl. 9, 172. — ²⁾ Bartoli, Atti della R. Accad. dei Lincei Rendic. 1, 546, 1885; Beibl. 9, 681.

Die Leitfähigkeit des Diäthylamins nimmt regelmässig von -10° bis zum Siedepunkte $+57^{\circ}$ ab, von 10,79 bis 4,40. Ähnlich verhält sich Dimethylamin. Bei Propylamin und Allylamin bleibt die Leitfähigkeit von 0° bis zu den Siedepunkten 50° und 58° nahezu constant ¹⁾.

Auch Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin u. s. f. leiten.

Die Nitroderivate leiten ebenfalls, und die Leitfähigkeit einer Verbindung wird in allen Fällen durch Eintreten der NO_2 -Gruppe hervorgerufen oder erhöht.

- 682 Bei einigen organischen Verbindungen zeigt sich beim Erstarren eine plötzliche starke Abnahme des Leitvermögens, und wenige Grade darunter leiten sie gar nicht mehr, so z. B. bei Nitrotoluol, Dimethylanilin, Diphenylamin; andere behalten die Leitfähigkeit länger bei und verlieren sie erst weit unter dem Erstarrungspunkte, so Benzamid, Phenol, Paratoluidin ²⁾.

Gerade umgekehrt verhält sich Cethylalkohol.

Wird Cethylalkohol bei $50,2^{\circ}$ in einem Porcellantiegel geschmolzen, auf 104° erhitzt und langsam abgekühlt, so sinkt die Leitfähigkeit im Verhältniss von 2,5 : 1. Nach dem Erstarren steigt sie plötzlich und ist z. B. bei $48,5^{\circ}$ gleich 3,1, bei 45° gleich 12,3, bei $44,5^{\circ}$ gleich 20,6. Dann sinkt sie bei 35° auf 12,8, bei 25° auf 6,7, bei 19° auf 0,05 und ist bei 0° gleich Null ³⁾.

Zwischen zwei parallele Zinnplatten gebrachtes Paraffinöl leitet den durch ein Galvanometer geführten Strom von 300 Daniell'schen Elementen bei Temperaturerhöhung von $4,4$ bis $93,3^{\circ}\text{C}$. im Verhältniss von 4 zu 325 besser ⁴⁾.

Ebenso leitet Erdnussöl beim Erwärmen viel besser ⁵⁾.

- 683 Die Chlorüre, Bromüre, Jodüre der sauren organischen Radicale und deren Chlor- und Bromsubstitutionsproducte leiten gut und bei höheren Temperaturen besser, ebenso die Rhodanate NCSX , die Isosulfocyanate CSNX , die Nitrile XCN . Sehr schlecht leiten die Sulfüre der Alkoholradicale. Die organischen Metallverbindungen isoliren ⁶⁾.

Im Allgemeinen leiten also diejenigen Kohlenstoffverbindungen gut, welche bei höherer Temperatur flüssig werden, bei denjenigen, welche bei der Abkühlung sehr zähe werden, nimmt die Leitfähigkeit schneller mit der Temperatur zu (Aethylen-, Propylenglycol, Glycerin), als bei anderen, wo dies nicht der Fall ist (Methylalkohol).

¹⁾ Bartoli, l. c. Atti della R. Accad. dei Lincei, p. 572; Beibl. 9, 682. —

²⁾ Bartoli, Rendic. l. c. p. 569, 1885; Beibl. 9, 682. — ³⁾ Bartoli, L'Orosi, 7, Juni, August 1884; Beibl. 8, 712; 9, 44. — ⁴⁾ Brooks, Tel. J. 9, 5, 1881; Elektr. Zeitschr. 2, 112; Beibl. 5, 446. Ähnliche Versuche von Lippmann mit dem Capillarelektrometer, Bullet. Soc. Philomat. [7] 5, 130, 1881; Beibl. 5, 880. — ⁵⁾ Bruce Warren, Lum. électr. 30, 585, 1888; Beibl. 13, 174. —

⁶⁾ Bartoli, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei 2, 132, 1886; Beibl. 11, 160.

Bei Versuchen bei der kritischen Temperatur wurde eine Reihe 684 von Substanzen in 5 mm weiten und etwa 200 mm langen Glasröhren im Petroleumbade erhitzt, die nach der Füllung oben zugeschmolzen waren. Unten waren in dieselben 1 cm lange Platindrähte als Elektroden angeschmolzen ¹⁾.

Reines Benzol isolirt bis zur kritischen Temperatur; Methylalkohol leitet bis zu derselben immer besser; darüber hinaus isolirt das Gas; reines Aethyloxyd leitet äusserst schlecht bis zur kritischen Temperatur.

Lösungen von fetten Säuren und Alkoholen, auch Aethylalkohol 685 und Alkoholen der aromatischen Reihe, Anhydriden der fetten Säuren, Aldehyd, Benzaldehyd, Anilin u. s. f. in Benzol, Xylol, Cumol, Toluol, Thymol, Carvol, Terpentinöl, Chloroform, Amylchlorür, -bromür, Schwefelkohlenstoff, Aethylacetat, -butyrat, Methylvalerat, Propylbutyrat u. s. f. verhalten sich verschieden.

Bei der grösseren Zahl dieser Lösungen wächst das Leitvermögen der Lösung der leitenden Kohlenstoffverbindung in einem Isolator bei allen Verhältnissen der Bestandtheile mit der Temperatur; so z. B. bei den Lösungen der genannten Säuren.

Dagegen nimmt die Leitfähigkeit der Lösungen der Alkohole in allen Lösungsmitteln und bei allen Mengen der gelösten Substanz bis zu einer gewissen Grenze mit der Temperatur ab. Ueber diese Grenze hinaus wächst meist die Leitfähigkeit wieder ²⁾.

Gemische von organischen, schlecht leitenden Verbindungen leiten 686 manchmal viel besser, als ihre Bestandtheile für sich, so z. B. ein Gemisch von Guajac mit der gleichen oder vierfachen Menge Paraffin. Zugleich wird die Masse dabei viel weniger zähe. Wie Cethylalkohol für sich, zeigen auch solche Gemische zuweilen eine bessere Leitfähigkeit im festen, wie im flüssigen Zustande, und behalten dieselbe noch viele Grade unter dem Erstarrungspunkte, bis sie zuletzt bei niedrigerer Temperatur verschwindet. Dazu gehören Gemische von Naphtalin mit Nitronaphtalin oder Phtalsäure, Phenol, Paraffin mit einer kleinen Menge Amylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure u. s. f.; nicht dagegen Fette, Oele, vegetabilische Fette, Wachsarten, Oelsäure, Harze, welche ebenfalls Gemische sind, ebenso wenig Gemische von Naphtalin mit Guajac, Naphtylamin, β -Naphtol, Diphenylamin, Pikrinsäure, Anilin, Wachs u. s. f. ³⁾.

Bartoli erklärt dieses Verhalten folgendermaassen: Ist eine isolirende, erstarrungsfähige Substanz, z. B. Paraffin, mit einer flüssigen, leitenden, z. B. Amylalkohol, Essigsäure, in der sie sich nicht löst, nach

¹⁾ Bartoli, Rend. Lincei [4] 2, 129, 1886; Beibl. 11, 160. — ²⁾ Bartoli, Rend. Lincei 2, 122, 1886; Beibl. 11, 159. — ³⁾ Bartoli, l. c. und l'Orosi, l. c.; Beibl. 9, 44.

dem Schmelzen gemischt, so kann ein Theil der zweiten zwischen der ersten vertheilt sein, und so die Masse schlecht leiten, unabhängig von der Temperatur. Beim Erstarren des Paraffins vereint sich die Flüssigkeit zu einem Continuum zwischen den festen Theilen des ersteren, und die Masse leitet.

Löst sich die isolirende Substanz in der leitenden, und ist die Menge der letzteren sehr klein, so hat die Mischung zuweilen zwei Schmelzpunkte, den einen nahe dem der überwiegenden Substanz, und einen anderen tiefer liegenden. Nach dem Erstarren der isolirenden Substanz bleibt dann das noch flüssige Gemisch reich genug an der leitenden, um ziemlich gut zu leiten. Erstarrt auch die letztere Substanz, so verschwindet die ganze Leitfähigkeit. Indess sind, wenn die zweite Substanz beim Erstarren nicht völlig zu einem Isolator wird, die Verhältnisse complicirter ¹⁾.

Die Harze zeigen keine Eigenthümlichkeit beim Erwärmen in der Nähe des Schmelzpunktes oder des Weichwerdens, entgegen dem Verhalten von Gemischen. Sie isoliren alle hinlänglich tief unter dem Erstarrungspunkte fast völlig und leiten alle nach dem Weichwerden oder Schmelzen ²⁾; ihre Leitfähigkeit wächst fast immer schneller mit der Temperatur. Je mehr saure und oxydhaltige schmelzbare Bestandtheile die Harze enthalten, desto besser leiten sie, und umgekehrt.

687. Quantitative Bestimmungen der Leitfähigkeiten sehr schlechter Leiter sind von Saïd Effendi, Domalip, Gruss und Biermann, Brooks, sowie Ayrton und Perry ausgeführt worden.

Saïd Effendi ³⁾ wickelte zwei durch Flanell, Seide oder Glasstäbe von einander getrennte Platinplatten spiralig um einander, senkte sie so in die schlecht leitenden Flüssigkeiten ein und bestimmte die Intensität des kurze Zeit hindurch geleiteten Stromes von vier bis acht Bunsen'schen Elementen. Die leitende Oberfläche betrug 195 000 qcm.

Bei den Versuchen von Domalip ⁴⁾ waren die äusseren Belegungen zweier gleicher Leydner Batterien *A* und *B* von je drei Flaschen abgeleitet, die mittelst eines durch eine Funkenstrecke unterbrochenen Drahtes verbunden waren. Die eine Belegung von *B* war ausserdem durch ein mit dem schlechten Leiter gefülltes Glasrohr mit einer zur Erde abgeleiteten Lane'schen Flasche *C* verbunden. Bei einer bestimmten Ladung von *A* geht die Elektrizität zu *B* über und eine Zeit *t* nachher entladet sich die Maassflasche. Die hierzu erforderliche Ladungszeit ist cet. par. den Leitungswiderständen der schlechten Leiter proportional.

¹⁾ Harze, Fette, Balsame sind Gemische verschiedener Körper von sehr veränderlicher Zusammensetzung. Die Resultate über ihre Leitfähigkeit sind deshalb unbestimmt, wir verweisen demnach für die Einzelheiten auf die Originalabhandlung von Bartoli (Atti etc. p. 586, 1885; Beibl. 9, 683; Atti della Accad. Gioenia. Catania 1889; Beibl. 14, 291). — ²⁾ Schon nach Cavendish, l. c. §. 556. — ³⁾ Saïd Effendi, Compt. rend. 68, 1565, 1869. — ⁴⁾ Domalip, Wien. Ber. 75 [2] April 1877; Beibl. 1, 573.

Gruss und Biermann¹⁾ bestimmten die Zeit zwischen den Entladungen zwischen *A* und *B* und einer bestimmten Ladung von *C* durch ein Chronoskop und maassen letztere Ladung durch die Lage eines an Aluminiumdrähten hängenden, in der Horizontalebene drehbaren, versilberten Glasspiegels, welcher von der einen Belegung von *C* abgestossen wurde.

So ergaben sich die Widerstände:

	Wasser	Alkohol	Petroleum	Aether	Terpen- tinöl	Benzol
Saïd Effendi	1	20,4	13,9	25	43,1	162,5
Domalip	1	—	—	23	75,9	144,2
Gruss und Biermann . . .	1	18	3,2	14,6	74,5	229,1

Durch Vergleichung der Potentialdifferenzen an den Enden eines 688 in den Schliessungskreis einer Säule von einem bis acht Daniell'schen Elementen eingeschalteten Zinkvitriolwiderstandes und der zwischen zwei vergoldeten Kupferplatten oder Zinkplatten eingefügten schlecht leitender Substanzen findet Koller²⁾ die specifischen Widerstände gegen die des Quecksilbers gleich 10^{-15} für

Petroleumäther 2000, Terpentinöl 50, Ricinusöl 2, CS_2 3, Benzol 200, Toluol 2, Xylol 10, Wasser $10 \cdot 10^{-8}$, Alkohol $200 \cdot 10^8$, Aether $200 \cdot 10^8$, Ebonit, Paraffin über 10^{22} , Guttapercha $10 \cdot 100 \cdot 10^{18}$. Die Substanzen waren leider nur käufliche, also unrein. Die Zahlen weichen von den oben erwähnten in hohem Grade ab.

Mittelst der §. 487 erwähnten Methode fand F. Kohlrausch die Leitfähigkeit des Aethers $< 0,008$, die des Zinnchlorids < 2 gegen die des Quecksilbers (Hg) $= 10^8$.

Käufliches Benzol, welches einen Strom schwach leitet, ist nach 689 24 Stunden langem Hindurchleiten desselben ein fast vollständiger Isolator, und bei Ladung und Entladung eines mit demselben gebildeten Condensators zeigt sich kaum ein Rückstand; die Rückstandsbildung im unreinen Benzol beruht auf einer Polarisirung, da bei Ablassen des Benzols der Rückstand plötzlich hervortritt, aber mit gleichem Zeichen, wie ohne Ablassen, während bei einem Eindringen der Elektrizität in dasselbe das Ablassen einen entgegengesetzten Ausschlag hätte verursachen müssen³⁾.

Fette Oele besitzen ein sehr geringes Leitvermögen.

690

Bereits Rousseau⁴⁾ verband in seinem „Diagometer“ den einen Pol einer andererseits abgeleiteten trockenen Säule mit oder ohne Einschaltung der in einem kupfernen Schälchen befindlichen Substanz mit zwei

¹⁾ Gruss und Biermann, Wien. Ber. [2] 77, 1878; Beibl. 2, 429. —
²⁾ H. Koller, Wien. Ber. 98, [2] 201, 1889; Beibl. 14, 179; s. auch Beibl. 15, 125, Zeile 10 v. u. „Berichtigungen“. — ³⁾ Hertz, Wied. Ann. 20, 280, 1883. — ⁴⁾ Rousseau, Ann. de Chim. 25, 373, 1826; Compt. rend. 2, 701, 1839.

verticalen, in der Ebene des magnetischen Meridians stehenden isolirten Metallstäben, deren einer einen Metallknopf, deren anderer eine gleichfalls an dem letzteren zugekehrten Ende mit einem Metallknopf versehene Magnetnadel trug. Die Zeit, welche bei Ladung der Metallknöpfe bis zu einer bestimmten Elongation der Nadel verging, maass den Leitungswiderstand der Substanzen. Danach leitet Olivenöl viel schlechter als die übrigen fetten Oele [was zur Erkennung von Beimischungen der letzteren zu ersterem dienen kann]¹⁾; Stearin leitet schlechter als Olein.

- 691** Zur quantitativen Bestimmung der Leitfähigkeit schlechter Leiter bei verschiedenen Temperaturen schmolzen Ayrton und Perry²⁾ dieselben auf einem flachen kupfernen Teller in einem mit heissem Oele umgebenen Luftbade. Auf dem Teller ruhte auf drei 0,191 cm dicken Glasstückchen eine Kupferplatte von 12,8 cm Durchmesser. Bei niederen Temperaturen wurde die obere Kupferplatte mit dem Elektrometer verbunden und durch vier Daniell'sche Elemente geladen, und sodann bei Ableitung des Tellers die Abnahme ihrer Ladung mit der Zeit durch photographisches Verzeichnen des vom Spiegel des Elektrometers reflectirten Bildes eines Spaltes auf einer rotirenden Walze bestimmt. Auch wurde ein Hilfscondensator neben dem Elektrometer und der oberen Platte eingefügt. Bei höheren Temperaturen nach dem Schmelzen wurde die Ablenkung eines astatischen Spiegelgalvanometers von 20 000 Ohm Widerstand beim Durchleiten eines Stromes durch das Paraffin im Apparat bestimmt, wobei die Ausschläge wie oben auf einer rotirenden Walze notirt wurden. Einige nach beiden Methoden bei gleichen Temperaturen erhaltene Resultate gestatteten eine Vergleichung der in beiden Fällen erhaltenen Reihen. Guttapercha wurde in Platten zwischen Kupferplatten, vulcanisirter Kautschuk und Ebonit zwischen Platinplatten nach der ersten Methode untersucht. Der Widerstand des Paraffins in einer Schicht von 1 qcm Basis und 1 cm Höhe ist bei 46° vor dem Schmelzen etwa $34\,000 \cdot 10^7$ Megohms, fällt dann etwa bis 50° auf $1000 \cdot 10^6$, sinkt nach dem Schmelzen auf $10 \cdot 10^6$ und bis 77,8° auf $1,354 \cdot 10^6$ Megohms. Vor dem Schmelzen steigt die Leitfähigkeit nahezu nach dem Gesetz einer logarithmischen Curve, nachher ziemlich proportional der Temperaturerhöhung. Bei Guttapercha steigt der Widerstand beim Erkalten von 83 bis 44° von $0,5008 \cdot 10^6$ bis $8,930 \cdot 10^6$ Megohms; er folgt dann bei niederen Temperaturen dem logarithmischen Gesetz und ist bei 24° gleich $83 \cdot 10^6$ Megohms. Der specifische Widerstand von Ebonit sinkt beim Erwärmen von 36 bis 96,8° von $61\,030 \cdot 10^6$ bis $9696 \cdot 10^6$, der von vulcanisirtem Kautschuk von 67 bis 90,7° von $5391 \cdot 10^6$ bis $1015 \cdot 10^6$ Megohms.

¹⁾ Auch geröstete und gepulverte Kaffeebohnen leiten schlecht, bei Zusatz von Cichorien aber viel besser. — ²⁾ Ayrton und Perry, Proceed. Roy. Soc. London 27, 219, 1878; Beibl. 8, 495.

In wie weit die Leitfähigkeit der flüssigen schlechten Leiter zum 692 Theil auf convectiven Strömungen der an den Elektroden elektrisirten und von ihnen weg mechanisch fortgeführten Theilchen beruht, mag dahin gestellt bleiben. Das Verhalten des unreinen Benzols (§. 689) spricht in einzelnen Fällen dafür. Wenigstens lässt sich eine Leydener Flasche, deren Isolator aus Terpentinöl besteht, nicht irgend stärker laden, da dabei das Terpentinöl in Bewegung geräth und durch Convection die Entladung bewirkt. Man kann diese Bewegungen an kleinen, in das Terpentinöl eingerührten Goldblättchen zeigen ¹⁾. Analog dreht sich ein elektrisirtes Flugrad im Terpentinöl, nicht aber im besser leitenden Wasser.

i) Wasser, Alkohol, Aether und Gemische desselben.

Chemisch reines, möglichst von allen Beimischungen befreites Wasser 693 leitet äusserst schlecht.

Destillirt man Wasser im Vacuum aus einer Glasretorte in eine Vorlage, in welche zwei Platindrähte als Elektroden tauchen, so dass keine Luft Zutreten und sich somit kein Ammoniumnitrat oder dergleichen bilden kann, so ergiebt sich die Leitfähigkeit gegen die des Quecksilbers $\lambda_{\text{Hg}} = 10^{10}$ gleich 0,25 ²⁾.

Enthält aber das Wasser nur Spuren von Beimengungen, so leitet 694 es sehr viel besser. Hierzu genügt schon Stehen an der Luft. So fanden Naccari und Bellati ³⁾ mittelst der Wheatstone'schen Brücke und des Differentialgalvanometers die Leitfähigkeiten λ gegen $\lambda_{\text{Hg}} = 10^{10}$ für sorgfältig destillirtes Wasser beim Stehen in einem Glascylinder

	sofort	nach 1	6	10 Tagen ⁴⁾
λ	4,50	7,08	8,88	12,68

F. Kohlrausch ⁵⁾ bringt das Wasser zwischen zwei concentrische 695 Platinschalen von 45 und 35 mm Halbmesser, deren Abstand 1 cm ist. Die Leitfähigkeit λ wird nach der §. 487 u. f. beschriebenen Methode mit alternirenden Strömen bestimmt. Die Resultate sind auf etwa 5 Proc. zuverlässig. Zur Darstellung ganz reinen Wassers wurde dasselbe nach einander mit übermangansaurem Kali, Aetzkali, saurem schwefelsaurem Kali (wobei indess Schwefelsäure frei wird) und zuletzt für sich durch einen Platinkühler direct in den Zwischenraum zwischen den Schalen langsam hineindestillirt. So fand sich λ für:

Quecksilber 10^{10} , reinstes Wasser 0,71 (21,5° C.).

¹⁾ Reitlinger, Wien. Ber. 35, 73, 1858. — ²⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 24, 48, 1885. — ³⁾ Naccari u. Bellati, siehe Rossetti, Atti del Ist. Veneto [3], p. 2170, 1873 u. 1874. — ⁴⁾ S. ähnliche Versuche von Foussereau, Compt. rend. 99, 80, 1884: Beibl. 9, 44. — ⁵⁾ F. Kohlrausch, Berichte der Münchener Akademie 1875, 5. Nov.; Pogg. Ann. Ergänzungsband 8, 1, 1876.

Dasselbe Wasser, in der Platinschale unter einer Glocke während t Stunden aufbewahrt, hat die Leitfähigkeit:

$t =$	0	4,3	5,7	20	46	78	174	1060
	0,78	1,33	1,55	3,5	6,0	8,5	14	30

Wasser, schnell destillirt	1,23	(24°),
Wasser, im Glaskühler destillirt	5,4 bis 12,8,	
Regenwasser	19,1	„ 17,3 (13°),
Schnee, geschmolzen	4,1	„ 9,5 (15°).

Tabaksrauch erhöht die Leitfähigkeit in drei Stunden von 5,8 bis 11,8.

696 Wurde Wasser, dessen Leitfähigkeit 3,3 ($\lambda_{\text{Hg}} = 10^{10}$) war, unter der Luftpumpe von Luft (Kohlensäure) befreit, so stieg dieselbe auf 23,3.

Die Leitfähigkeit des an der Luft aufbewahrten Wassers scheint nicht nur von absorbirten Gasen, sondern auch von Verunreinigungen, vermuthlich einer Basis, Ammoniak¹⁾ oder Ammoniumcarbonat²⁾, herzurühren, wofür auch spricht, dass seine Leitfähigkeit beim längeren Aufbewahren in Glasflaschen sogar ein wenig abnehmen kann, ganz ähnlich wie bei Zusatz von Spuren von Aetznatron (0,0₆2 bis 0,0₆5 Gramm-Moleküle auf 1 Liter) und dass ferner bei Zusatz von etwas Aetznatron bzw. Phosphorsäure und bei der Destillation das specifische Leitvermögen sehr verdünnter Alkali- bzw. Säurelösungen etwas höher erscheint (vgl. darüber w. u.).

Beim Durchleiten eines Luftstromes durch gewöhnliches Wasser nimmt nach F. Kohlrausch die Leitfähigkeit ab, wohl durch Entfernung der Kohlensäure. Dies ist besonders bei Widerstandsbestimmungen von Lösungen zu beachten.

697 Der Temperaturcoefficient von aus einer verzinnten Kupferblase destillirtem Wasser ($\lambda_{14^0} = 0,65 \times 10^{-10}$) ist anfangs $\alpha = 0,0245$ und steigt in einer Reihe von Tagen auf den constanten Werth 0,0269; er ändert sich also etwa um 12 Proc., während die Leitfähigkeit im Verhältniss von 1 zu 6 sich ändert, so dass er also bei grösseren Verdünnungen innerhalb weiter Grenzen von dem Gehalt fast unabhängig ist.

698 Kohlensäurehaltiges Wasser, bei höheren Drucken in der Pumpe von Cailletet gesättigt, in deren Compressionsröhren oben und unten halbkugelförmige Platinelektroden sich befanden, leitet nach Pfeiffer³⁾ sehr schlecht, die Leitfähigkeit steigt erst schnell, dann von einem gewissen Gehalte an Kohlensäure proportional dem Gehalte. Durch stärkeren Druck ändert sich die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung nicht. Die Leitfähigkeit ist z. B. ($\text{Hg} = 10^{10}$) bei einem Gehalte an Kohlensäure

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 201, 1885. — ²⁾ Ostwald, J. prakt. Chem. 31, 446, 1885. — ³⁾ Pfeiffer, Wied. Ann. 23, 625, 1884.

von 10 Vol. bei 0° und $12,5^{\circ}$ gleich 68 und 115, bei 20 Vol. gleich 97 und 155. Der Temperaturcoefficient steigt mit dem Gehalte (0, 8, 20 Vol.) erst und nimmt dann ab (85, 183, 141). Bei der kritischen Temperatur $30,9^{\circ}$ findet kein Sprung statt.

In Glasgefäßen steigt nach Pfeiffer¹⁾ bei constanter Temperatur, 699 und zwar schneller bei höherer, die Leitfähigkeit auf einen constanten Werth, der etwas schneller wächst, als die gelöste Glasmenge. Bei verdünnten Säuren sinkt dagegen nach F. Kohlrausch (l. c.) und Pfeiffer die Leitfähigkeit beim ersten Einfüllen in die Glasgefäße (ähnlich wie bei Aethylalkohol und Aethergemischen) wohl in Folge der Absorption in dem Platinmohr der Elektroden und Adhäsion an den Wänden.

Nach Pfeiffer²⁾ zeigt Wasser die Abnahme der Leitfähigkeit durch Contact mit Glas nur, wenn es mit der freien Atmosphäre in Berührung kommt, nicht aber, wenn es z. B. in einem geschlossenen Raume einer Glasflasche mit einer abgesperrten, gereinigten Luftmenge in Berührung steht, welche das Wasser bei der Absorption völlig sättigen kann. Meist zeigt unreines Wasser die Depression stärker, ebenso mit Luft geschütteltes stärker als luftfreies. Sie bildet sich mit zunehmender Contactfläche des Wassers mit der Luft bei gleicher Wassermasse und bei höheren Temperaturen stärker und schneller. Zusatz geringer Mengen an freier Basis, Ammoniak, Kali, vermindert die Gesamtd Depression, Zusatz von kleinen Mengen Säuren, chemisch reiner Salzsäure, Kohlensäure steigert dieselbe, entsprechend der Menge der Säure; neutrale Salze haben wenig Einfluss.

Ostwald³⁾ nimmt an, dass dies vom Gehalt des Wassers an Kohlensäure, bezw. gebildetem Ammoniumcarbonat herrühre, welches bei Zusatz von Säuren und Basen schlechter leitende Verbindungen liefert. Pfeiffer vermuthet den Einfluss organischer Substanzen aus der Luft, welche die leitenden Theilchen aus der Flüssigkeit an sich nähmen und so aus derselben entfernten. Auch Arrhenius hatte bei Wasser nach Algenbildung eine Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet. Die organischen Theilchen müssten aber nur in saurem Wasser wirken, in basischem nicht. Die Wirkung in reinem Wasser sollte dann darauf beruhen, dass dasselbe stets Kohlensäure enthält.

Absolut reines Eis leitet etwa 15 000 mal schlechter als Wasser. 700 Sein absoluter specifischer Widerstand (pro Cubikcentimeter) ist 4865 Megohms bei -0° und 33 540 bei -17° ⁴⁾.

¹⁾ Pfeiffer, Wied. Ann. 31, 831, 1887. — ²⁾ Pfeiffer, Wied. Ann. 37, 539, 1879 und eine Polemik zwischen Ostwald, Wied. Ann. 40, 735, 1890 und Pfeiffer, ibid. 41, 894, 1890. — ³⁾ Ostwald, J. prakt. Chem. 31, 490, 1885; s. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 201, 1885. — ⁴⁾ Fousserieau, Compt. rend. 99, 60, 1884; Beibl. 9, 44.

Eis aus verunreinigtem Wasser leitet dagegen schon etwas unter 0° und zeigt seine Zersetzung durch den Polarisationsstrom an ¹⁾.

- 701 Absolutester Alkohol hat nach Pfeiffer ²⁾ bei 0° die Leitfähigkeit 0,1876 ($\text{Hg} = 10^{10}$) und den negativen Temperaturcoefficienten $-0,00704$ bei 18° .

Bei Zusatz von Wasser erhöht sich die Leitfähigkeit des Alkohols über den der beiden Bestandtheile einzeln ³⁾.

Von dem Procentgehalt 0 bis 5,24 Proc. nimmt nach Pfeiffer die Leitfähigkeit λ_0 erst von 1,323 bis 1,363 zu, darauf bis 31,19 Proc. bis 1,109 ab, und dann bis 83,37 Proc. bis 1,998 zu, um darauf bis zum Gehalt von 99,28 Proc. bis zu 1,859 zu fallen. Mit Erhöhung der Temperatur t steigt die Leitfähigkeit λ entsprechend der Formel $\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$. Wird der Coefficient von t^2 vernachlässigt, so ändert sich der von t von 0 bis 31,19 Proc. von 0,0361 bis 0,0613, dann sinkt er bis zu 99,28 Proc. auf 0,0198. Dieses Verhalten schliesst sich den sonst bekannten Eigenschaften der Wasser-Alkoholmischungen an, in welchen sich Hydrate von bestimmter Zusammensetzung bilden, die sich im Ueberschuss des einen oder anderen Bestandtheils lösen. Der Gehalt an Hydraten ändert sich mit der Concentration und der Temperatur.

Die Bestimmungen geschahen zwischen zwei aussen und innen mit Platinblech überzogenen, in einander gestellten Glasröhren nach der Methode von F. Kohlrausch.

- 702 Lufthaltiger Alkohol leitet etwas schlechter als luftfreier, ersterer hat bei $17,9^{\circ}$ höchstens die Leitfähigkeit 0,126, letzterer bei $18,3^{\circ}$ 0,141 ($\text{Hg} = 10^{10}$).

Bei frisch destillirtem, reinem Alkohol nimmt zuerst die Leitfähigkeit mit der Temperatur zwischen etwa 15 bis 33° ab, wie bei den Metallen. In kurzer Zeit wird aber diese Abnahme Null und geht dann in eine Zunahme über.

Die Leitfähigkeit λ von absolutem reinem Alkohol vermehrt sich beim Stehen in Glasgefässen bedeutend, event. bis auf das 2-bis $2\frac{1}{2}$ -fache, namentlich bei höheren Temperaturen. Dadurch wird auch die Bestimmung des Temperaturcoefficienten schwierig. Durch Absorption der Luft nimmt die Leitfähigkeit ab, z. B. im Verhältniss von 153:126 ⁴⁾. In Porcellangefässen findet dies kaum statt ⁵⁾.

Nach F. Kohlrausch ⁶⁾ ist die Leitfähigkeit von käuflichem Alkohol 1,8 bis 2,0, nach der Destillation über Kalk nur 0,3 bis 0,5.

¹⁾ Ayrton und Perry, Chem. News 35, 229, 1877; Beibl. 1, 420. — ²⁾ Pfeiffer, Wied. Ann. 26, 226, 1885; auch 26, 31, 1885; s. auch Foussereau, Compt. rend. 101, 243, 1885; Beibl. 10, 39, welcher bei 3 Proc. Alkoholgehalt ein Maximum der Leitfähigkeit fand. — ³⁾ Gladstone und Tribe, Proc. Roy. Soc. 26, 2, 1877; Beibl. 1, 414. Siehe auch ältere, mehr qualitative Versuche von Herwig, Pogg. Ann. 159, 61, 1876. — ⁴⁾ Pfeiffer, Wied. Ann. 26, 31, 1885. — ⁵⁾ Foussereau, Compt. rend. 101, 243, 1885; Beibl. 10, 39. Lufthaltig. — ⁶⁾ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 8, 12, 1876.

Absoluter Aether besitzt eine unmessbar kleine Leitfähigkeit, weit 703 unter 0,003 ¹⁾ ($Hg = 10^{10}$). Bei Zusatz von Aether zu Alkohol sinkt die Leitfähigkeit stetig bis zu 0, erst etwas schneller, dann von etwa 70 Proc. Gehalt an immer langsamer.

Bei längerem Stehen sinken die Leitfähigkeiten erst schnell und werden dann allmählich constant; bei Mischungen mit mehr Aether (50° W.) steigt sogar die Leitfähigkeit wieder etwas. Die Umwandlung geschieht um so schneller, je höher die Temperatur ist. Die Temperaturcoefficienten bei $18^\circ \alpha = 10^5 \Delta \lambda / \lambda_{18}$ sind für einen Gehalt an Aether von

0	13,24	24,45	29,12	34,62	80,02	59,09	72,54
$\alpha - 704$	$- 230$	$- 132$	$+ 443$	$+ 1013$	$+ 940$	$+ 300$	$- 960$

Reiner Alkohol und Aether verhalten sich also in dieser Beziehung wie Metalle, Mischungen von mittlerem Gehalt wie Elektrolyte.

Gemische gleicher Volumina Alkohol mit Aethyljodid, -bromid und 704 -acetat leiten einen Strom von 10 bis 100 Grove'schen Elementen ebenfalls besser, als ihre Bestandtheile. Da hierbei Strömungen an den Elektroden auftreten, die Flüssigkeit an der positiven Elektrode sinkt, an der von unten hineinragenden negativen steigt ²⁾, so ist Leitung durch Convection nicht ausgeschlossen.

k) Leitfähigkeit von Salzlösungen.

A. Qualitative und ältere quantitative Bestimmungen.

Die Salzlösungen bieten eine ähnliche Anomalie dar, wie die 705 Mischungen anderer Stoffe. Sie leiten meist besser, als die in ihnen gemischten Componenten (wasserfreies Salz und Wasser oder Alkohol u. s. f.).

Wird dem Wasser (oder Alkohol) ein darin lösliches Salz, eine Säure in steigenden kleinen Mengen zugesetzt, so wächst zuerst im Allgemeinen das Leitvermögen nahe proportional dem Gehalte an letzteren ³⁾. Allmählich aber nähert sich dieselbe einem Maximum, welches in einzelnen Fällen vor Eintritt der Sättigung der Lösung erreicht wird, wonach das Leitvermögen bei noch weiterem Zusatz wieder abnimmt.

Dieses Maximum der Leitfähigkeit ist zuerst von A. de la Rive ⁴⁾ für verdünnte Schwefelsäure bei einem Gehalt von 30 bis 50 Proc. H_2SO_4 mittelst des Differentialgalvanometers, indess ohne Berücksichtigung der

¹⁾ E. W. R. Pfeiffer, Wied. Ann. 26, 226, 1885. — ²⁾ Gladstone und Tribe, l. c. — ³⁾ Wiederholt ist beobachtet worden, dass die Leitfähigkeit sehr verdünnter Lösungen von nicht neutraler Reaction mit steigendem Gehalt nicht proportional dem letzteren zunimmt, sondern anfangs langsamer; bei Zusatz von Aetznatron zu reinem Wasser tritt nach F. Kohlrausch sogar anfangs eine Abnahme der Leitfähigkeit ein (vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 201, 1885; Ostwald, J. pr. Chem. 31, 440, 1885). — ⁴⁾ A. de la Rive, Bibl. univ. 43, 391; Pogg. Ann. 19, 230, 1830.

Polarisation, nachgewiesen worden, dann von Matteucci¹⁾ auf einem sehr unsicheren Wege für verdünnte Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,259, Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,315 und Chlorwasserstoffsäure vom specif. Gewicht 1,114 aufgestellt worden. Er leitete einen Strom durch ein Voltameter *A*, dann neben einander durch ein zweites Voltameter *B* und den zu untersuchenden Körper *C*. Die Differenz der Gas-mengen in *A* und *B* sollte ein Maass für die Leitfähigkeit des Körpers *C* sein. Indess ist dabei die Polarisation in *C* nicht beachtet. Oxalsäure und Phosphorsäure sollen kein Maximum zeigen.

- 706 Für Salzlösungen hat Hankel²⁾ zuerst das Maximum mit Sicherheit nachgewiesen. Die Lösungen wurden zwischen Elektroden des in ihnen enthaltenen Metalles in den einen Zweig eines Differentialgalvanometers (einer Tangentenbusssole mit einer 1 m im Durchmesser haltenden doppelten Drahtwindung), ein Rheostat (Eisendrahtspiralen) in den anderen Zweig eingefügt und beim Durchleiten eines Stromes von 2 bis 3 Daniells durch beide Zweige neben einander die Ablenkung compensirt. So ergaben sich z. B. die Widerstände einer Lösung von käuflichem Zinkvitriol bei 12°C.:

I concent.	II etwas verdünnt	III 71,431 Thle. conc. L.	IV 43 Thle. L. III
	specif. Gew. 1,122	115,677 Thle. W.	68,027 Thle. W.
13,05	10,33	13,00	25,0

Mit veränderter Temperatur ändert sich die Lage des Maximums, die also unter jeden veränderten Bedingungen neu zu bestimmen ist.

- 707 Mit Erhöhung der Temperatur erhöht sich das Leitvermögen der Lösungen. Zwar hat man dieses Resultat schon früher

Fig. 202.

erhalten, indem man entweder ein galvanisches Element oder eine in seinen Schliessungskreis eingefügte Zersetzungszelle erwärmte und die

¹⁾ Matteucci, Ann. de Chim. et Phys. 66, 237, 1837; [3] 15, 498, 1845; Compt. rend. 29, 806, 1849. — Die Behauptungen Matteucci's, dass ein geschmolzenes Salz ebenso gut wie seine bei 20° concentrirte Lösung leite, dass ein Gemenge von geschmolzenen Salzen ebenso gut wie das bestleitende derselben, dass gleich dichte alkoholische und wässrige Lösungen desselben Salzes gleich gut leiten, haben sich nicht bewährt. — ²⁾ Hankel, Pogg. Ann. 69, 285, 1846.

dabei stattfindende Zunahme der Intensität des Stromes an einem in den Stromkreis eingefügten Galvanometer beobachtete; indess wird hierbei die der elektromotorischen Kraft der Säule entgegenwirkende Polarisation der Elektroden und Erregerplatten vermindert, und diese Verminderung kann allein schon eine Vergrösserung der Stromintensität zur Folge haben. Diese Fehlerquelle ist zuerst von Ohm und dann von Henrici¹⁾ vermieden worden.

Verbindet man zwei z. B. mit Kochsalzlösung gefüllte Gläser *C* und *D*, Fig. 202, welche die mit den Polen einer Säule verbundenen Elektroden enthalten, durch ein gleichfalls mit Kochsalzlösung gefülltes Heberrohr *ab* und erwärmt eine Stelle *m* desselben, so nimmt der Ausschlag eines in den Stromkreis eingefügten Galvanometers zu. Selbst beim Verschiessen der Enden des Rohres mit Blase findet das Gleiche statt, so dass hier die Zunahme der Intensität des Stromes nicht durch eine Erwärmung der Flüssigkeit an den Elektroden und die dadurch erfolgte Abnahme ihrer Polarisation bedingt sein kann.

Durch Compression werden die Leitungswiderstände der Salzlösungen 708 verschieden geändert. Die Zusammendrückung geschieht bei dem Verfahren von Fink²⁾ in dem etwas modificirten Glasrohr einer Pumpe von Cailletet, in deren weites cylindrisches Gefäss oben und unten platinirte Platinblechcylinder eingeführt sind, von denen nach oben und unten Platindrähte nach aussen geleitet sind. Der Druck wird an einem Bourdon'schen Manometer abgelesen, der Widerstand mit alternirenden Strömen und einem Telephon nach F. Kohlrausch bestimmt.

Bei Lösungen von NaCl , HCl , ZnSO_4 , bei angesäuertem Wasser, ändert sich hiernach bis zu einem Druck von 300 Atmosphären der Widerstand nahe proportional, bei höheren Drucken ein wenig langsamer als der Druck. Mit wachsendem Procentgehalt verringert sich diese Abnahme und geht bei concentrirteren Lösungen von Chlornatrium in eine Zunahme über. Bei einem Gehalt von 22 Proc. ändert sich der Widerstand bei 0 und 18° C. mit dem Drucke nicht. Die Maxima des Leitvermögens rücken mit wachsendem Druck danach auf kleinere Procentgehalte der Lösungen. Mit steigender Temperatur nimmt die Aenderung durch den Druck ab. Bei gleichem Procentgehalt ist die Abnahme der Reihe nach kleiner bei ZnSO_4 , HCl und NaCl .

Einige Zahlenwerthe mögen die Grösse der Aenderungen angeben. *P* bedeutet den Procentgehalt, p_{109} und p_{500} die procentische Abnahme des Widerstandes bei Drucken von 109 und 500 Atmosphären, *t* die Temperatur.

¹⁾ Ohm, Pogg. Ann. 63, 403, 1844; Henrici, Pogg. Ann. 66, 174, 1845.
— ²⁾ J. Fink, Wied. Ann. 26, 483, 1885. Frühere negative Resultate bei Drucken bis zu 18 Atmosphären s. Henrici, Pogg. Ann. 160, 110, 1877.

NaCl	<i>P</i>	0,99	4,99	9,90	14,82	19,60	24,90	26,39
$t = 0$	p_{109}	— 1,67	— 1,26	— 0,90	— 0,40	—	—	—
	p_{500}	— 6,43	— 4,88	— 3,36	— 1,62	— 0,75	+ 0,63	+ 0,95
$t = 18$	p_{109}	— 0,86	— 0,65	— 0,53	— 0,41	—	—	—
etwa	p_{500}	— 3,66	— 2,91	— 2,06	— 1,30	— 0,42	+ 0,55	+ 0,71

Bei Lösungen von HCl von 0,98 bis 25,34 Proc. Gehalt ändert sich bei 0° p_{109} von — 1,86 bis — 0,80, p_{500} von — 7,39 bis — 2,80; bei etwa 18° p_{109} von — 1,09 bis — 0,72, p_{500} von — 5,06 bis — 2,91; bei Lösungen von ZnSO₄ von 0,96 bis 29,64 Proc. Gehalt bei 0° p_{109} von — 2,82 bis — 0,81, p_{500} von — 11,74 bis — 3,23; bei etwa 18° p_{109} von — 2,21 bis — 0,82, p_{500} von — 9,33 bis — 2,91. Bei mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser bei 18° wird p für 109 und 782 Atm. Druck bezw. — 2,65 und — 14,91.

709 Die elektrische Leitfähigkeit einer Eisenchloridlösung von der Concentration $\frac{1}{33\ 260}$ wurde bei hohen Drucken von Foussereau¹⁾ untersucht. Sie befand sich in einem 40 cm hohen, 70 ccm fassenden Reagirglas, in welches ein eingeschliffener, durchbohrter Glasstöpsel eingesetzt war. Durch die Durchbohrung des letzteren ging ein dem Glase parallel verlaufendes, etwas oberhalb seines unteren Endes zu einer Kugel voll Luft erweitertes und in einen Trichter voll Luft endendes Capillarrohr, welches unten in Quecksilber in ein Stahlparallelepiped, ähnlich wie bei der Cailletet'schen Pumpe, tauchte. Die Chloridlösung kommt also mit dem Quecksilber nicht in Berührung. Hat die Lösung anderthalb Stunden lang unter 175 Atmosphären Druck gestanden, so erweist sich die Leitfähigkeit 1 Proc. grösser als sie vorher war; nach sechstägigem Stehen ist der ursprüngliche Werth wieder erreicht. Eine Lösung von der Concentration $\frac{1}{5400}$, welche 24 Stunden 175 Atmosphären ausgesetzt war, erhielt dadurch eine um 4 bis 5 Proc. grössere Leitfähigkeit, welche mit der Zeit auf den Anfangswerth zurückging. Aehnliche, aber weniger starke Aenderungen wurden beim Chloraluminium beobachtet.

710 Barus²⁾ fand, wenn δP das Increment des Druckes bezeichnet, die Abnahme des Widerstandes R von concentrirter Zinkvitriollösung bei Drucken von 10 bis 150 Atmosphären — $\delta R/R = 50 \cdot 10^{-6} \delta P$. Die Abnahme des Volumens ist dabei — $\delta v/v = 50 \cdot 10^{-6} \delta P$. Die Aenderung des Widerstandes mit wachsender Temperatur t ist gleich $\delta R'/R' = 0,04 \delta t$ und die des Volumens $\delta v/v = 200 \delta t$.

711 Die Beleuchtung und Beschattung der Lösungen (25 procentige Glaubersalzlösung und 30 procentige Salzsäure) hat bei Vermeidung der Erwärmung keinen Einfluss auf das Leitvermögen, falls nicht dabei chemische Veränderungen eintreten.

¹⁾ Foussereau, Compt. rend. 104, 1161, 1887; Beibl. 17, 723. — ²⁾ Barus, Sillim. J. [3] 40, 259, 1890; Beibl. 14, 1126.

B. Neuere quantitative Versuche.

Die specifischen Leitvermögen oder Leitfähigkeiten der Salzlösungen 712 werden meist auf die des Quecksilbers als Einheit bezogen. Die betreffenden Werthe werden ihrer Kleinheit wegen mit einer geeigneten Potenz 10^x von 10, z. B. 10^{10} multiplicirt, so dass Decimalen möglichst vermieden werden. Die specifischen Leitvermögen sind dann auf das des Quecksilbers gleich 10^x als Einheit bezogen.

Als Gehalt p der Lösungen wurde früher die Anzahl Gramme des Salzes in 100 ccm des Lösungsmittels (z. B. Wasser) angegeben (Beetz ¹⁾).

Neuerdings gilt nach F. Kohlrausch ²⁾ als Procentgehalt p der Lösungen die Anzahl der in 100 ccm der Lösung enthaltenen Gramme des gelösten Stoffes.

Das auf letztere Angaben bezogene specifische Leitvermögen wird mit k bezeichnet. Bei grosser Verdünnung nähert sich der Werth k/p , der auf den Procentgehalt Eins berechnete Werth des specifischen Leitvermögens unter Annahme der Proportionalität zwischen k und p , einem constanten Werth k , welchen man nach F. Kohlrausch das specifische Leitvermögen der gelösten Substanz nennt.

Bei einer anderen Berechnung der Concentration wird die Anzahl der in Grammen ausgedrückten elektrochemischen Molecüle angegeben, welche in der Volumeneinheit (1 Liter) der Lösung enthalten sind. Diese Zahl kann als Molecülzahl bezeichnet werden ³⁾. Der Quotient der Leitfähigkeit der Lösung durch die Molecülzahl nähert sich ebenfalls bei einer grossen Verdünnung einem Werthe λ , welcher von F. Kohlrausch das moleculare Leitvermögen des Körpers in wässriger Lösung genannt wird.

Auch wird die Zahl der in Grammen ausgedrückten gelösten Aequivalente und das äquivalente Leitvermögen angegeben.

Ferner wird von Ostwald ⁴⁾ und seinen Schülern die Verdünnung einer Lösung v durch die Anzahl Liter ausgedrückt, welche ein Gramm-Aequivalent der gelösten Substanz enthalten. Ihre Leitfähigkeiten in Quecksilbereinheiten, multiplicirt mit einer Potenz von 10 und dem Gehalt an Grammmoleculen, d. h. die äquivalenten Leitvermögen μ_v , nähern sich bei unendlicher Verdünnung einem Grenzwert μ_∞ . Bei diesen Bestimmungen wird stets das Leitvermögen des Lösungsmittels von den beobachteten Werthen abgezogen.

Im Folgenden führen wir diejenigen Bestimmungen des Leitungs- 713 widerstandes im Einzelnen nur im Citat an, bei denen die Polarisation

¹⁾ Beetz, l. c. §. 714. — ²⁾ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 154, 216, 1873. — ³⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 146, 152, 1879. — ⁴⁾ Ostwald, Journ. prakt. Chem. [2] 33, 353, 1886.

nicht vermieden oder die verwendete Substanz nicht rein ist, sowie eine Reihe älterer Bestimmungen, welche zwar meist nicht so ausgedehnt, wie die späteren Bestimmungen, aber nach sicheren Methoden zu denselben Resultaten wie letztere geführt haben; ferner auch Untersuchungen, welche einen historischen Werth besitzen ¹⁾).

Widerstand von Zinkvitriollösungen nach Beetz²⁾.

714 Diese Bestimmungen haben zuerst ein sehr vollständiges Bild von dem Gange desselben bei verschiedener Concentration und Temperatur gegeben.

Bei den Bestimmungen war nicht nur der Einfluss der Polarisation, sondern auch der Uebergangswiderstand möglichst vermieden.

Als Einheit des Widerstandes ist die Quecksilbereinheit von Siemens genommen. Die Bestimmungen wurden vermittelt der Wheat-

¹⁾ Pouillet: Verschieden verdünnte Lösungen von CuSO_4 und ZnSO_4 . Ungenaue Angabe der Concentration. Compt. rend. 4, 785, 1837; Pogg. Ann. 42, 299.

Hankel: Verschieden concentrirte Lösungen von CuSO_4 und ZnSO_4 . Methode §. 706. Zum Nachweis des Maximums der Leitfähigkeit bestimmt, deshalb nicht ganz genaue Angaben der Concentration. Pogg. Ann. 69, 255, 1846.

E. Becquerel: Lösungen von CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , NaCl . Mittelst des Differentialgalvanometers. Ann. de Chim. et de Phys. [3] 17, 267, 1846; Pogg. Ann. 70, 243. Die Polarisation nicht ganz vermieden.

Horsford: Lösungen von H_2SO_4 , ZnSO_4 , CuSO_4 , NaCl , KCl , BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 . Methode wie §. 479. Pogg. Ann. 70, 238, 1847.

G. Wiedemann: Lösungen von CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , H_2SO_4 , KOH , NH_4NO_3 . Methode ähnlich wie §. 479. Pogg. Ann. 99, 225, 1856.

W. Schmidt: Lösungen von NaCl und KNO_3 bei verschiedenen Concentrationen und Temperaturen. Methode wie §. 479. Die Polarisation ist nicht ganz sicher eliminirt. Pogg. Ann. 107, 563, 1859.

Becker: Lösungen von ZnSO_4 , CuSO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 verschieden verdünnt und bei verschiedenen Temperaturen. Die Polarisation ist nicht ausgeschlossen. Ann. d. Chem. u. Pharm. 73, 1, 1850; 75, 94, 1851.

Lenz und Saweljew: Verdünnte Schwefelsäure, die Substanzen nicht ganz rein. Erman's Archiv 15, 58, 1856.

Paalzow: Nach der §. 481 beschriebenen, zuverlässigen Methode für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Lösungen von schwefelsaurem Zink, schwefelsaurem Kupfer, schwefelsaurem Magnesium. Die Minima des Widerstandes für H_2SO_4 mit 13 bis 14 Aeq. Wasser, ZnSO_4 mit 23 bis 24 Aeq. Wasser treten deutlich hervor. Berl. Monatsber. 30. Juli 1868, S. 406; Pogg. Ann. 136, 489, 1869.

Ewing und MacGregor: Bestimmungen mit der Wheatstone'schen Brücke und ganz kurzer Schliessung der Säule und des Galvanometerzweiges. Die Polarisation ist hier nicht vollständig aufgehoben. (Vgl. Edlund's Versuche hierüber; Beetz, Pogg. Ann. 154, 450, 1875 und dagegen MacGregor, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1874—1878, p. 545.)

Guthrie und Boys: Nach der §. 494 beschriebenen Methode. Schwefelsäure und Kupfervitriollösung. Bei ersterer tritt das Maximum der Leitfähigkeit bei 30 Proc. Gehalt, ein Minimum bei 90 Proc. Gehalt deutlich hervor. Phil. Mag. [5] 10, 328, 1880; Beibl. 4, 140.

²⁾ Beetz, Pogg. Ann. 117, 1, 1862.

stone'schen Drahtcombination vorgenommen; und zwar wurden die Widerstände von zwei constanten Zweigen der Leitung gleich gemacht, so dass die Widerstände der beiden anderen Zweige, welche einerseits die Lösung, andererseits einen Siemens'schen Widerstandsetalon und einen Rheochord enthielten, gleich sein mussten. Die Verbindungen geschahen durch Metallstöpsel. Die Flüssigkeit wurde in ein an beiden Enden gerade abgeschliffenes cylindrisches Glasrohr von 297 mm Länge, 140,51 qmm Querschnitt gebracht. Auf das eine Ende dieses Rohres war eine mit einem dicken Kupferdraht als Zuleiter versehene Metallplatte durch einen übergezogenen Kautschukschlauch luftdicht aufgedrückt. Nachdem die ausgekochte Lösung noch heiss in das Glasrohr gefüllt war, wurde das zweite Ende desselben mit einer gleichen Metallplatte, die aber eine ganz feine Durchbohrung hatte, in ganz gleicher Weise bedeckt. Das Glasrohr wurde in horizontaler Lage in die Tubuli zweier Glasflaschen eingesetzt, die mit der gleichen Lösung gefüllt waren, und durch welche die gut lackirten Leitungsdrähte hindurchgingen. Auch die Metallplatten an den Enden des Rohres waren auf der Hinterseite lackirt. So konnte bewirkt werden, dass in dem Glasrohre keine Luftblase zurückblieb und dasselbe durch die enge Oeffnung der zweiten Metallplatte sich bei den Temperaturänderungen vollkommen mit Flüssigkeit füllte. Der ganze Apparat stand in einem mit Wasser gefüllten Blechkasten, welcher durch Gaslampen erhitzt wurde. Die Widerstände der zur Verbindung der Flüssigkeitsröhre mit den übrigen Theilen des Apparates dienenden Drähte waren gegen den Widerstand der Flüssigkeit selbst verschwindend klein. Die Flüssigkeiten wurden meist zweimal, vor und nach dem Durchleiten des Stromes, analysirt. Die Polarisation wurde vermieden durch Anwendung amalgamirter Zinkplatten, der Uebergangswiderstand, welcher sich stets bildet, wenn nicht jegliche Absorption von Luft vermieden wird, indem die Polplatten erst längere Zeit in siedende Zinkvitriollösung gelegt und dann, ohne von derselben entblösst zu werden, auf dem Rohr befestigt wurden¹⁾. Die Methode giebt für grössere Concentrationen zuverlässige Resultate, bei kleineren fallen die Werthe der Leitfähigkeit nach Vergleichung mit den Zahlen von F. Kohlrausch, Paalzow (s. w. u.) zu klein aus, während die des letzteren für hohe Concentrationen zu gross erscheinen²⁾. Bei der Untersuchung von 24 verschieden concentrirten Lösungen, deren Salzgehalt σ auf 100 g Wasser in der Lösung zwischen 7,73 g und 60,79 g des wasserfreien Salzes variirte, und bei (10 bis 14) verschiedenen

¹⁾ Bringt man in ein Rohr voll Zinkvitriollösung eine Reihe von parallelen Zinkplatten, so ist der Widerstand kleiner, wenn sie sich berühren, als wenn sie von einander getrennt sind; dieser Unterschied hört auf, wenn die Zinkplatten längere Zeit in siedender Zinkvitriollösung gelegen haben und dann schnell in die Röhre eingeführt werden. Im ersten Falle ist also ein Uebergangswiderstand vorhanden, im zweiten nicht. — ²⁾ Vergl. Beetz, Wied. Ann. 7, 66, 1879.

Temperaturen t zwischen etwa 9° und 85° C. ergaben sich unter anderen die folgenden Leitfähigkeiten λ , welche auf die des Quecksilbers gleich 1 bezogen sind. Alle Zahlen λ sind mit 10^9 multiplicirt.

Reihe	σ	t							
I.	7,73	t	9,4	13,0	19,9	28,0	41,1	54,1	78,6
		λ	1842	2033	2382	2849	3516	4223	5188
II.	10,32	t	11,5	18,5	28,0	43,5	59,1	70,5	81,0
		λ	2375	2767	3413	4418	5395	5947	6340
III.	13,48	t	15,7	27,8	36,6	53,3	64,1	73,1	80,8
		λ	3032	3948	4611	5946	6672	7268	7675
IV.	18,48	t	15,3	24,5	37,5	45,7	53,7	69,1	85,0
		λ	3539	4377	5624	6397	7102	8488	9543
V.	21,58	t	10,4	18,1	22,8	32,2	41,8	64,9	71,8
		λ	3514	4266	4719	5323	6640	8945	9512
VIII.	27,65	t	11,0	16,4	26,0	53,3	71,1	76,3	
		λ	3641	4201	5197	8341	10241	10708	
X.	28,43	t	13,6	23,5	29,0	43,5	58,9	68,0	78,0
		λ	3994	5004	5620	7324	9178	10162	11098
XII.	29,19	t	10,3	18,1	25,3	35,0	45,2	60,7	79,4
		λ	3609	4415	5236	6374	7586	9324	11201
XVI.	33,83	t	12,0	27,5	40,3	51,1	59,7	67,1	80,5
		λ	3685	5490	7076	8368	9419	10296	12003
XIX.	40,78	t	9,3	23,6	35,8	46,6	59,6	66,7	83,5
		λ	3202	4789	6304	7823	9543	10326	12275
XXI.	48,15	t	10,8	18,6	30,2	44,0	55,1	73,7	82,1
		λ	3020	3806	5148	6885	8411	10884	11928
XXIII.	53,94	t	0	11,1	14,5	20,3	38,1	59,5	79,2
		λ	1846	2643	2937	3615	5767	8617	11285
XXIV.	60,79	t	10,6	18,6	27,5	37,2	56,6	73,1	82,0
		λ	2249	2998	3883	5099	7589	9900	11089

In Fig. 203 sind einige dieser Resultate dargestellt; die Abscissen bezeichnen die Temperaturen, die Ordinaten die Widerstände, die den Curven beigeschriebenen Zahlen die Reihe der Beobachtungen.

Der Widerstand steigt also bei schwachen Concentrationen mit abnehmender Temperatur gleichmässig bei den verschiedenen Lösungen, und zwar um so stärker, je weiter die Temperatur sinkt. Bei grösseren Concentrationen steigt der Widerstand mit sinkender Temperatur stärker, so dass bei derselben Temperatur mit wachsender Concentration ein Minimum des Widerstandes und dann wiederum eine Zunahme desselben

eintritt. Das Minimum zeigt sich bei den verschiedenen Temperaturen bei verschiedenen Concentrationen.

Fig. 203.

Aus den Versuchen von Beetz berechnet sich ferner die Leitfähigkeit der Lösungen bei verschiedenem Gehalt p an wasserfreiem, schwefelsaurem Zinkoxyd bei 20° C. nach der Formel:

Fig. 204.

$$\lambda_{20} = 0,06124 + 0,04131 p - 0,007874 p^2 + 0,0005079 p^3.$$

Fig. 204, in der die Abscissen die Salzgehalte, die Ordinaten die Leitfähigkeit angeben, macht dieses Verhalten anschaulich.

Mit steigenden Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit bei verschiedenen Salzgehalten p der Lösungen verschieden schnell zu. Die Formel $\kappa = (32,09 + 4,0364 p - 0,0473 p^2) \cdot 10^9$ giebt den Coefficienten κ dieser Zunahme etwa zwischen 25 und 45° C. an; dieselbe ist innerhalb jener Grade nahezu propor-

tional der Temperaturerhöhung. Bei schwach und bei stark concentrirten Lösungen nimmt indess bei höheren Temperaturen die Leitfähigkeit etwas weniger zu, bei stark concentrirten nimmt sie ausserdem bei niederen Temperaturen etwas stärker zu, als dieses Gesetz erfordern würde.

Bestimmungen von F. Kohlrausch, Grotrian und Nippoldt¹⁾.

- 715 Die ersten weit umfassenden Bestimmungen der Leitfähigkeiten von Lösungen von Salzen, Alkalien und Säuren hat F. Kohlrausch theils allein, theils mit Nippoldt und mit Grotrian ausgeführt, welcher letztere ausserdem noch eine Reihe von Messungen für sich gemacht hat.

Die Bestimmungen geschahen nach der §. 487 u. flgde. erwähnten Methode.

Zur Vergleichung mit dem Widerstande des Quecksilbers wurden in einer calibrirten, vertical gestellten Röhre von 200 qmm Querschnitt und 0,7 mm Höhe Zinkelektroden angebracht, deren obere sich mittelst eines langen Zinkdrahtes auf- und niederschieben liess. Die mit Zinkvitriol-lösung gefüllte Röhre wurde bei verschiedenem Abstände der Elektroden auf ihren Widerstand untersucht und zur völligen Vermeidung des Einflusses der Polarisation bei diesen Grundbestimmungen die Differenz zweier Beobachtungen in verschiedenen Abständen genommen. Mit derselben Lösung wurden die Glasgefässe gefüllt und der sich ergebende Widerstand mit dem der übrigen Flüssigkeiten verglichen. Die specifischen Gewichte der in möglichster Reinheit benutzten Lösungen wurden direct bestimmt und nach der Tabelle von Gerlach auf 18° umgerechnet; ihre Zusammensetzung wurde durch Analyse festgestellt.

- 716 Als Vergleichsflüssigkeiten können nach F. Kohlrausch²⁾ für verschiedene gut leitende Substanzen auch sehr gut die folgenden dienen, deren Leitfähigkeiten k bei den Temperaturen t ($\text{Hg} = 1$) die folgenden sind:

H_2SO_4 (30,4 Proc., spec. Gew. 1,224); $k = 0,046914 + 0,06113(t - 18)$

NaCl (26,4 Proc., spec. Gew. 1,201); $k = 0,042015 + 0,0645(t - 18)$

MgSO_4 (17,3 Proc., wasserfr., spec. Gew. 1,187); $k = 0,0456 + 0,0612(t - 18)$

Essigs. (16,6 Proc., $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, spec. Gew. 1,002); $k = 0,06152 + 0,0827(t - 18)$.

- 717 Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten, wobei die Leitfähigkeiten k_{18} bei 18° auf die des Quecksilbers gleich 10^8 bezogen

¹⁾ Die hierher gehörigen Abhandlungen sind die folgenden: F. Kohlrausch und Nippoldt, Pogg. Ann. 138, 379, 1869; Gött. Nachr. 18. Nov. 1868, S. 415. Grotrian (H_2SO_4 und HCl), Pogg. Ann. 151, 378, 1874. F. Kohlrausch und Grotrian (Chloride und Salpetersäure), Pogg. Ann. 154, 1, 215, 1875. F. Kohlrausch (HCl , HBr , HJ , H_2SO_4 , H_3PO_4 , Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure), Pogg. Ann. 159, 233, 1876. F. Kohlrausch (Hydroxyde und Salze der Leichtmetalle, CuSO_4 , ZnSO_4 , AgNO_3), Wied. Ann. 6, 145, 1879. — ²⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 11, 660, 1880.

Lösung Proc.	Specif. Gewicht 18 oder 15°	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	Lösung Proc.	Specif. Gewicht 18 oder 15°	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
Chloride (Kohlrausch u. Grotrian).				Chloride (Kohlrausch u. Grotrian).			
KCl	18°			CaCl ₂	18°		
5	1,0308	645	0,0202	5	1,0409	601	0,0214
10	1,0638	1271	0,0189	10	1,0852	1087	0,0207
15	1,0978	1889	0,0180	(15)	1,1311	1407	0,0203
20	1,1335	2504	0,0169	20	1,1794	1616	0,0201
25	1,1408	2628	0,0167	25	1,2305	1665	0,0205
NH ₄ Cl	18°			30	1,2841	1550	0,0217
5	1,0142	859	0,0199	35	1,3420	1277	0,0237
10	1,0289	1661	0,0187	MgCl ₂	18°		
15	1,0430	2419	0,0172	5	1,0416	639	0,0223
20	1,0571	3147	0,0162	10	1,0859	1055	0,0221
25	1,0710	3765	0,0155	20	1,1764	1311	0,0238
NaCl	18°			30	1,2779	991	0,0284
5	1,0345	628	0,0218	34	1,3210	717	0,0319
10	1,0707	1132	0,0215				
15	1,1087	1535	0,0213	Bromide.			
20	1,1477	1830	0,0217	KBr	15°		
25	1,1898	1996	0,0228	5	1,0357	436	0,0207
26	1,1982	2011	0,0231	10	1,0741	870	0,0195
26,4	1,2014	2016	0,0234	20	1,1583	1788	0,0178
LiCl	18°			30	1,2553	2740	0,0165
2,5	1,0132	383	0,0228	36	1,3198	3287	0,0155
5	1,0274	685	0,0224				
10	1,0568	1139	0,0219	Jodide.			
20	1,115	1530	0,0221	KJ	18°		
30	1,181	1307	0,0229	5	1,0363	317	0,0206
40	1,255	789	0,0285	10	1,0762	637	0,0201
BaCl ₂	18°			20	1,1679	1360	0,0185
5	1,0445	364	0,0215	30	1,273	2154	0,0167
10	1,0939	686	0,0207	40	1,3966	2962	0,0152
15	1,1473	983	0,0201	(50)	1,545	3668	0,0144
(20)	1,2047	1245	0,0196	55	1,630	3950	0,0141
24	1,2559	1435	0,0193				
SrCl ₂	18°			NH ₄ J	18°		
5	1,0443	452	0,0215	10	1,0652	722	0,0202
10	1,0932	829	0,0209	20	1,1397	1494	0,0193
15	1,1456	1151	—	(30)	1,2260	2318	0,0180
(20)	1,2023	1398	—	(40)	1,3260	3166	0,0167
22	1,2259	1480	—	50	1,4415	3917	0,0154

Lösung Proc.	Specif. Gewicht 18 oder 15°	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	Lösung Proc.	Specif. Gewicht 18 oder 15°	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
Jodide				Nitrate			
NaJ	18°			NaNO ₃	18°		
5	1,0374	279	0,0222	5	1,0327	408	0,0222
10	1,0803	543	0,0216	10	1,0681	732	0,0218
20	1,1735	1069	0,0204	20	1,1435	1219	0,0216
(30)	1,2836	1545	0,0198	30	1,2278	1502	0,0221
40	1,4127	1972	0,0199				
LiJ	18°			Ba N ₂ O ₈	18°		
5	1,0361	277	0,0219	4,2	1,0340	196	0,0236
10	1,0756	536	0,0216	8,4	1,0712	380	0,0246
(15)	1,1180	783	0,0212				
20	1,1643	1023	0,0207	Ca N ₂ O ₈	18°		
25	1,2138	1258	0,0203	6,25	1,0487	459	0,0219
				12,5	1,1016	752	0,0218
				25	1,2198	980	0,0219
				37,5	1,3546	819	0,0254
				50	1,5102	438	0,0337
Cyanide							
KCN	15°			Mg N ₂ O ₈	18°		
3,25	1,0154	494	0,0208	5	1,0378	410	0,0217
6,5	1,0316	962	0,0194	10	1,0763	720	0,0213
				(15)	1,1181	955	0,0209
				17	1,1372	1031	0,0209
Fluoride							
KF	18°			AgNO ₃	18°		
5	1,041	610	0,0214	5	1,0422	239	0,0219
10	1,084	1130	0,0217	10	1,0893	445	0,0218
(20)	1,176	1942	0,0219	(15)	1,1404	638	0,0216
(0)	1,272	2390	0,0228	20	1,1958	815	0,0213
40	1,378	2355	0,025	(25)	1,2555	989	0,0211
				(30)	1,3213	1158	0,0210
				(35)	1,3945	1314	0,0208
				40	1,4773	1462	0,0206
				(45)	1,5705	1603	0,0205
				(50)	1,6745	1733	0,0206
				(55)	1,7895	1853	0,0207
				60	1,9158	1962	0,0210
Nitrate							
KNO ₃	18°						
5	1,0305	426	0,0209				
10	1,0632	786	0,0206				
15	1,097	1112	0,0203				
20	1,133	1411	0,0198				
22	1,148	1523	0,0195				
NH ₄ NO ₃	15°						
5	1,0201	553	0,0204				
10	1,0419	1047	0,0195				
(20)	1,0860	1930	0,0180				
30	1,1304	2660	0,0169				
(40)	1,1780	3158	0,0161				
50	1,2279	3402	0,0157				
				Chlorate			
				KClO ₃	15°		
				5	1,0316	344	0,0212

Lösung Proc.	Specif. Gewicht 18 oder 15°	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	Lösung Proc.	Specif. Gewicht 18 oder 15°	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
Acetate				Sulfate			
$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	15°			ZnSO_4	18°		
5	1,0228	325	0,0224	5	1,0509	179	0,0226
10	1,0466	586	0,0220	10	1,1069	301	0,0224
(20)	1,0960	980	0,0223	15	1,1675	389	0,0229
30	1,1484	1177	0,0232	(20)	1,2323	439	0,0242
(40)	1,2028	1183	0,0251	25	1,3045	450	0,0259
50	1,2590	1051	0,0277	(30)	1,3788	416	0,0274
(60)	1,3152	790	0,0325	CuSO_4	18°		
70	1,3714	448	0,0411	2,5	1,0246	102	0,0214
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	18°			5	1,0513	177	0,0217
5	1,025	276	0,0252	10	1,1073	300	0,0219
(10)	1,051	450	0,0260	15	1,1675	395	0,0232
20	1,104	609	0,0295	17,5	1,2003	430	0,0237
(30)	1,159	562	0,0352	Alaun			
32	1,170	533	0,0373	KAlS_2O_4	15°		1)
Sulfate				5	1,0477	236	0,0203
K_2SO_4	18°			Carbonate			
5	1,0395	429	0,0217	K_2CO_3	15°		
10	1,0813	806	0,0204	5	1,0449	526	0,0222
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	15°			10	1,0919	973	0,0213
5	1,0292	517	0,0216	20	1,1920	1693	0,0211
10	1,0581	947	0,0204	30	1,3002	2082	0,0220
20	1,1160	1667	0,0194	40	1,4170	2031	0,0247
30	1,1730	2148	0,0192	50	1,5428	1376	0,0320
31	1,1787	2175	0,0192	Na_2CO_3	18°		
Na_2SO_4	18°			5	1,0511	422	0,0253
5	1,0450	383	0,0237	10	1,1044	659	0,0272
10	1,0915	644	0,0250	15	1,1590	782	0,0295
15	1,1426	830	0,0257	Oxalate			
Li_2SO_4	15°			$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	18°		
5	1,0430	375	0,0237	5	1,0367	457	0,0216
10	1,0877	572	0,0240	10	1,0751	858	0,0206
MgSO_4	15°						
5	1,0510	247	0,0227				
10	1,1052	388	0,0242				
15	1,1602	450	0,0253				
(20)	1,2200	446	0,0270				
25	1,2861	389	0,0290				

1) Ist in Lösungen zersetzt. G. W.

Lösung Proc.	Specif. Gewicht 18 oder 15°	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	Lösung Proc.	Specif. Gewicht 18 oder 15°	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
Hydrate				Hydrate			
KOH	15°			BaO ₂ H ₂	18°		
4,2	1,0382	1372	0,0188	1,25	(1,0120)	234	0,0188
8,4	1,0776	2552	0,0187	2,5	1,0253	448	0,0186
(12,6)	1,1177	3526	0,0189				
16,8	1,1588	4271	0,0194	Saure Salze ¹⁾			
(21,0)	1,2008	4784	0,0200	KHSO ₄	18°		
25,2	1,2439	5061	0,0210	5	1,0354	770	0,0085
(29,4)	1,2880	5090	0,0222	10	1,0726	1434	0,0086
33,6	1,3332	4890	0,0237	(15)	1,1116	2044	0,0086
(37,8)	1,3803	4484	0,0258	20	1,1516	2598	0,0088
42,0	1,4298	3944	0,0284	(25)	1,192	3054	0,0092
NaOH	15°			27	1,2110	3207	0,0094
2,5	(1,0280)	1019	0,0195	KHCO ₃	15°		
5	1,0568	1845	0,0202	5	1,0328	348	0,0206
10	1,1131	2927	0,0218	10	1,0674	645	0,0198
(15)	1,1700	3244	0,0250	KH ₂ PO ₄	18°		
20	1,2262	3062	0,0301	5	1,0341	223	0,0221
(25)	1,2823	2543	0,0370	10	1,0691	375	0,0223
30	1,3374	1892	0,0452	15	1,1092	547	0,0228
(35)	1,3907	1409	0,0554				
40	1,4421	1088	0,0652				
42	1,4615	995	0,0695				
LiOH	15°						
1,25	(1,0132)	730	0,0192				
2,5	1,0276	1323	0,0197				
5	1,0547	2237	0,0204				
7,5	1,0804	2798	0,0222				

und auf ganze Gewichtsprocente des Gehaltes der Lösungen berechnet sind. In den meisten Fällen weichen die Gehalte der wirklich untersuchten Lösungen nur wenig von den letzteren ab, so dass die Umrechnung nicht innerhalb weiter Grenzen zu geschehen brauchte. Die eingeklammerten, etwas unsichereren Zahlen sind durch graphische Interpolation erhalten.

Setzt man die Leitfähigkeit k_t bei der Temperatur t

$$k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

¹⁾ In Lösungen zersetzt. G. W.

so ist die relative Aenderung derselben bei der Temperatur t :

$$\frac{\Delta k_t}{k_t} = \frac{\alpha + 2\beta t}{1 + \alpha t + \beta t^2}.$$

Nach dieser Formel (s. w. u.) sind diese Werthe für 18° in der vierten Columne berechnet¹⁾.

Für NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, BaCl₂ sind die von Grotrian vermittelt derselben Methode erhaltenen Werthe benutzt.

Für verschiedene Säuren hat F. Kohlrausch²⁾ gefunden:

718

Lösung Proc.	Specif. Gewicht	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	Lösung Proc.	Specif. Gewicht	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
-----------------	--------------------	---------------	---------------------------	-----------------	--------------------	---------------	---------------------------

Schwefelsäure.

H ₂ SO ₄							
1	—	429	0,0112	81	—	985	0,0359
2,5	1,0161	1020	115	82	—	947	365
5	1,0331	1952	121	83	—	924	369
10	1,0673	3665	128	84	—	915	369
15	1,1036	5084	136	85	1,7827	916	365
20	1,1414	6108	145	86	—	926	357
25	1,1807	6710	154	87	—	944	349
30	1,2207	6912	162	88	—	965	339
35	1,2625	6776	170	89	—	986	330
40	1,3056	6361	178	90	1,8167	1005	320
(45)	1,3508	5766	186	91	—	1022	308
50	1,3984	5055	193	92	—	1030	295
(55)	1,4487	4280	201	93	—	1024	285
60	1,5019	3487	213	94	—	1001	280
65	1,5577	2722	230	95	1,8368	958	279
70	1,6146	2016	256	96	—	885	280
75	1,6734	1421	291	97	1,8390	750	286
78	—	1158	323	99,4	1,8354	80	400
80	1,7320	1032	349				

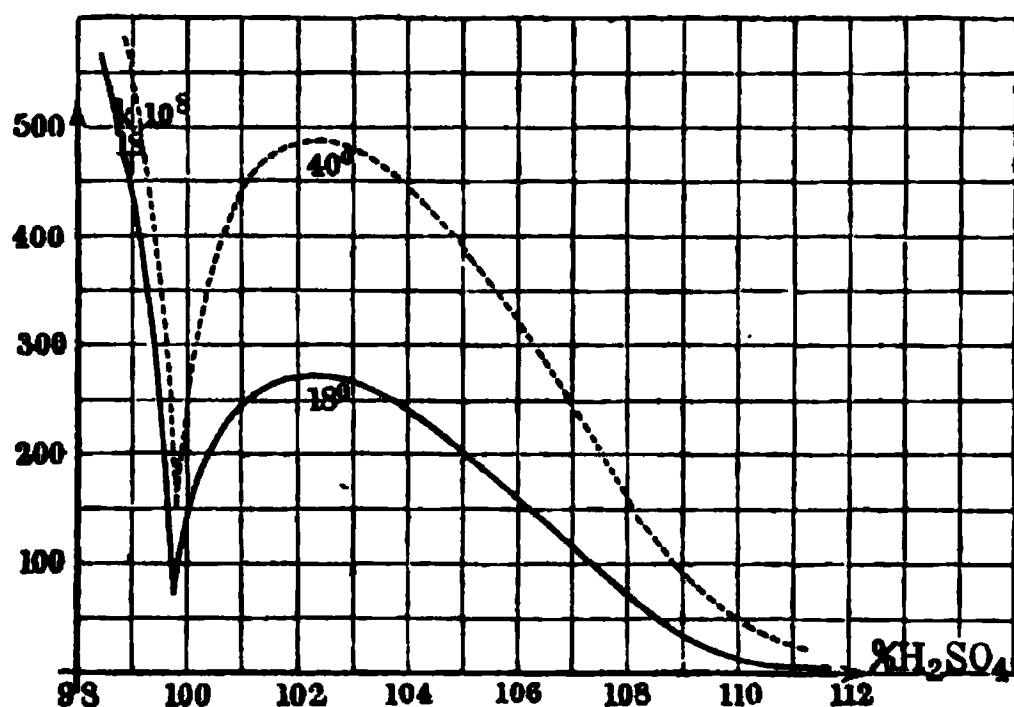
Schwefelsäure von 30,4 Proc. H₂SO₄-Gehalt hat also ein Maximum der Leitfähigkeit (6914), über welches hinaus dieselbe wieder sinkt.

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 37, 1879. Wir führen bei diesen Versuchen auch die specifischen Leitfähigkeiten bei verschiedenem Procentgehalt an, da sie häufiger in Gebrauch kommen. — ²⁾ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 159, 257, 1877. Wir fügen diesen Bestimmungen einige andere, z. B. von Bouty und Henrichsen bei, welche mit ihnen in unmittelbarer Beziehung stehen.

719 Der Verlauf ist nach F. Kohlrausch durch W. Kohlrausch¹⁾ genauer festgestellt worden.

Danach nimmt das Leitvermögen für 18° von einem Gehalte an 78,37 Proc. SO₃ (96 Proc. H₂SO₄) bis 81,43 Proc. SO₃ (99,75 Proc. H₂SO₄) schnell ab ($k_{18} 10^8$ von 877 bis 74,6), steigt dann wieder schnell bis zu einem Maximum $k_{18} 10^8 = 270$, bis etwa 83,3 Proc. SO₃, wobei also schon der Gehalt von H₂SO₄ an SO₃ (81,63 Proc.) überschritten ist. Das Minimum der Leitfähigkeit fällt aber, wie schon F. Kohlrausch gefunden, nicht genau auf das Hydrat H₂SO₄. Nachher fällt das Leitvermögen wieder ziemlich steil bis 88,7 Proc. SO₃ ($k_{18} 10^8 = 43,2$) und dann langsamer ab, so dass bei 89,83 Proc. Gehalt (nahezu H₂O + 2 SO₃, enthaltend 89,89 Proc.) der Widerstand $k_{18} 10^8 = 17,65$ ist. Indess zeigt

Fig. 205.



sich dabei kein Minimum, sondern ein weiterer allmählicher Abfall, so dass sich also diese Hydrate nicht durch Auftreten weiterer Minima charakterisieren. Die nahe gesättigte Schwefelsäure H₂SO₄ leitet mehr als 92 mal, die Säure mit 90,67 Proc. SO₃ etwa 1000 mal schlechter, als die best leitende ver-

dünnte Säure ($k_{18} 10^8 = 6914$). Bei Zusatz von Wasser und SO₃ vermehrt sich das sehr geringe Leitvermögen von H₂SO₄. Die auskrystallisierten Säuren leiten sehr schlecht.

Bouty²⁾ fixirt die Maxima der Leitfähigkeit für die Säuren SO₃ + 1,5 H₂O und SO₃ + 16 H₂O, das Minimum für SO₃ + 2 H₂O.

Fig. 205 stellt nach Kohlrausch den Gang des Leitvermögens $10^8 k$ in Curven dar, deren Abscissen die Procentgehalte von H₂SO₄, deren Ordinaten die Werthe $10^8 k$ angeben. Die Werthe H₂SO₄ können über 100 steigen, wenn die Säuren einen Ueberschuss an wasserfreiem SO₃ enthalten, der auf H₂SO₄ umgerechnet ist.

720 Für andere Säuren findet F. Kohlrausch:

¹⁾ W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17, 69, 1882. — ²⁾ Bouty, Compt. rend. 108, 393, 1889; Beibl. 13, 524.

Lösung Proc.	Specif. Gewicht	$10^8 \cdot k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	Lösung Proc.	Specif. Gewicht	$10^8 \cdot k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
HNO₃	Salpetersäure			H₃PO₄	Phosphorsäure		
6,2	1,0346	2924	0,0148	70	1,5155	1345	252
12,4	1,0717	5072	0,0143	(75)	1,5660	1132	279
(18,6)	1,1105	6460	0,0138	80	1,6192	917	309
24,8	1,1525	7185	0,0138	85	1,6763	730	350
31,0	1,1946	7319	0,0140	87	1,7001	663	0,0372
37,2	1,2372	7062	0,0146				
(43,4)	1,2786	6550	0,0152	H₂C₂O₄	Oxalsäure		
49,6	1,3190	5935	0,0158	3,5	1,0156	476	0,0142
(55,8)	1,3560	5290	0,0158	7,0	1,0326	734	0,0144
62,0	1,3871	4646	0,0158				
HCl	Chlorwasserstoff			C₄H₆O₆	Weinsäure		
5	1,0242	3693	0,0159	5	1,0216	56,2	0,0186
10	1,0490	5902	0,0157	10	1,0454	76,3	191
(15)	1,0744	6980	0,0156	(15)	1,0695	87,9	190
20	1,1001	7132	0,0155	20	1,0950	93,4	187
(25)	1,1262	6767	0,0154	(25)	1,1211	93,9	192
30	1,1524	6200	0,0153	30	1,1484	90,3	200
(35)	1,1775	5535	0,0152	(35)	1,1763	83,2	210
(40)	1,2007	4826	—	40	1,2064	73,7	223
HBr	Bromwasserstoff			(45)	1,2360	62,2	242
5	1,0322	1789	0,0153	50	1,2672	49,9	1,0265
10	1,0669	3327	0,0153				
15	1,1042	4630	0,0151	C₂H₄O₂	Essigsäure		
HJ	Jodwasserstoff			0,3	—	2,98	—
5	1,0370	1249	0,0158	1	—	5,48	—
H₃PO₄	Phosphorsäure			5	1,0058	11,47	0,0163
5	1,0270	292	0,0100	10	1,0133	14,30	169
10	1,0548	531	104	(15)	1,0195	15,18	174
(15)	1,0841	797	109	20	1,0257	15,04	179
20	1,1151	1059	114	(25)	1,0325	14,24	182
(25)	1,1472	1315	121	30	1,0393	13,12	186
30	1,1808	1551	130	(35)	1,0445	11,72	191
35	1,2160	1742	140	40	1,0496	10,13	196
(40)	1,2530	1884	150	(45)	1,0550	8,49	194
(45)	1,2921	1956	161	50	1,0600	6,93	194
50	1,3328	1943	174	(55)	1,0630	5,52	200
(55)	1,3757	1852	189	60	1,0655	4,28	206
(60)	1,4208	1717	207	(65)	1,0678	3,17	209
(65)	1,4674	1545	229	(70)	1,0685	2,20	210
				75	1,0693	1,37	210
				(80)	1,0690	0,76	210
				99,7	1,0485	0,0004	—

- 721 Das Maximum des Leitvermögens tritt bei Salpetersäure bei 0° für 29 Proc. HNO_3 , bei 18° für 29,7 Proc., bei 40° für 30,2 Proc. ein, wobei die Leitvermögen 5480, 7330, $9570 \cdot 10^{-8}$ sind ¹⁾.

Der Zusatz von Wasser zur Salpetersäure bedingt nach Bouty ²⁾ eine dem Zusatz nahe proportionale Vermehrung der Leitfähigkeit der Säure $2\text{HNO}_3 + 0,152\text{H}_2\text{O}$ (0,0737 bei 0°) bis zu der Zusammensetzung von $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, für 1 H_2O im Mittel um 0,456. Sodann steigt bis zum Gehalt von 2 bis 6,5 H_2O auf 2HNO_3 , die Leitfähigkeit für 1 H_2O um 0,147 und ist für:

2HNO_3	+ 11	15	18,75	33,37	53,11	107,06	H_2O
	2,679	2,709	2,601	2,192	1,690	1,000	

Die letzte Lösung enthält 2HNO_3 auf 1 Liter. Ihre absolute spezifische Leitfähigkeit ist 4,19 Ohm bei 0° . Sie dürfte eine Verbindung $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ sein. Ein Maximum zeigt sich für $2\text{HNO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$. Zusatz kleiner Mengen wasserentziehender Mittel zu rauchender Salpetersäure, z. B. SO_3 oder PO_3 , vermehrt die Leitfähigkeit.

Aus der Leitfähigkeit der beiden ersten Hydrate würde die Leitfähigkeit von HNO_3 gleich 0,0121 folgen, während sie in der That nach den Versuchen fast gleich Null ist.

Salzsäure leitet bei gleichem Procentgehalt der Lösungen am besten von allen Substanzen, z. B. bei 5 Proc. Gehalt etwa doppelt so gut als H_2SO_4 , $1\frac{1}{2}$ mal so gut als HNO_3 . Schlechter leitet, wie die folgenden Zahlen beweisen, Bromwasserstoffsäure, und noch schlechter Jodwasserstoffsäure.

Die Leitfähigkeit weicht bei den Phosphorsäurelösungen anfangs bis 35 Proc. Gehalt ein wenig von der Proportionalität mit dem Gehalte ab, bei Weinsäure und Essigsäure sehr stark, und fällt dann langsamer ab. Die bestleitende Essigsäure (1 Gewthl. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ und 5 Gewthle. H_2O) leitet wenigstens 38 000 mal besser als concentrirte Essigsäure.

- 722 Die von Kohlrausch gefundenen Werthe stimmen gut mit den zuverlässigeren der von den früheren Beobachtern, Beetz (für ZnSO_4), Paalzow (MgSO_4 , ZnSO_4 , CuSO_4), Berggreen (NH_4SO_4 , MgSO_4)

¹⁾ F. Kohlrausch u. Grotrian, Pogg. Ann. 154, 227, 1875. — ²⁾ Bouty, Compt. rend. 101, 654, 1888; Beibl. 12, 490. Löst man kleine Mengen salpetersaures Ammon, Kalium, Rubidium, Thallium in concentrirter Salpetersäure ($2\text{HNO}_3 + 0,140\text{aq.}$), so wächst die Leitfähigkeit bei 0° pro Aequivalent des Salzes im Mittel um 6,955, wobei als Einheit der Leitfähigkeit von 2HNO_3 auf 1 Liter ist.

Diese Salze bilden nach Ditte mit Salpetersäure feste Verbindungen, die ersten beiden bestehend aus 1 Aeq. Salz mit 2 Aeq. Säure, die beiden letzten aus 2 Aeq. Salz mit 5 Aeq. Säure und 1 Aeq. Salz mit 3 Aeq. Säure. Salpetersaures Natron bildet keine solche Verbindungen; das Anwachsen der Leitfähigkeit pro Aeq. Salz beträgt nur 6,008.

Diese Aenderungen durch die Salze sind viel bedeutender als durch Zusatz von Wasser oder Salpetersäure (Bouty, Compt. rend. 106, 595, 654, 1881; Beibl. 12, 489, 490; Journ. de Phys. [2] 7, 526).

und dem Verfasser (AgNO_3 , CuSO_4 , H_2SO_4), auch Hankel (Temperaturcoefficient für CuSO_4 und ZnSO_4), W. Schmidt (KNO_3) (§. 713), R. Lenz (KBr , KJ , KCN , NaJ , NH_4J s. w. u.) überein ¹⁾, weshalb es unterbleiben kann, alle jene Werthe auf die Leitfähigkeit des Quecksilbers gleich 10^8 noch besonders zu reduciren.

Nach diesen Resultaten sind die bestleitenden Flüssigkeiten in 723 folgender Tabelle nach der Grösse ihres Leitvermögens bei 18° geordnet. Unter denselben zeigen die mit einem m versehenen die Erscheinung des Maximums und zwar bei dem beigeschriebenen Procentgehalt. Die klein gedruckten Ziffern bezeichnen die unsicheren Stellen ²⁾:

	Procente	Mol. Z.	Specificsches Gewicht	$10^8 \cdot k_{18}$		Procente	Mol. Z.	Specificsches Gewicht	$10^8 \cdot k_{18}$
HNO_3	29,7	5,6	1,185	7330 m	LiCl	21,2	5,6	1,122	1533
HCl	18,3	5,5	1,092	7174 m	LiJ	62	8,5	1,83	1500 m ?
HBr	36	5,8	1,31	7170 m	BaCl_2	26,1	3,2	1,284	1490
H_2SO_4	30,4	7,6	1,224	6914 m	MgCl_2	19,4	4,8	1,170	1312 m
HF ³⁾	—	—	—	6100 m ?	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	35,6	4,3	1,178	1203 m
KOH	28,1	6,4	1,274	5095 m	MgN_2O_6	28	4,7	1,25	1200 m
NH_4J	>50	—	—	>4000	CuN_2O_6 ¹⁾	—	—	—	1100 m
KJ	58,5	6,0	1,70	4100	KHCO_3	20,8	2,4	1,15	1100
NH_4Cl	27	5,4	1,078	3980	CaN_2O_6	26,7	4,0	1,238	983 m
KBr	38,5	4,4	1,347	3480	CuCl_2	—	—	—	900
KHSO_4	31	2,8	1,24	3440	Na_2SO_4	16,8	2,7	1,162	880
NH_4NO_3	5,5	8,7	1,25	4330 m ?	Na_2CO_3	17,5	3,9	1,187	812
NaOH	15,2	4,5	1,172	3276 m	K_2SO_4	10,0	1,25	1,081	806
KCl	25,8	4,1	1,175	3210	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	7	1,6	1,033	734
LiOH	11	5	1,12	3000 m	Li_2SO_4	16	3,3	1,15	640 m
NaJ	64	8,5	2,0	2700	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	21,8	3,0	1,114	610 m
KF	33,7	7,6	1,308	2427 m	BaO_2H_2	3,1	0,37	1,032	540
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	43	8	1,25	2350 m ?	MgSO_4	17,3	3,4	1,187	456 m
K_2CO_3	34,3	6,7	1,350	2117 m	ZnSO_4	23,7	3,8	1,285	452 m
AgNO_3	68	8,7	2,18	2100	CuSO_4	18,1	2,7	1,208	440
NaCl	26,4	5,4	1,201	2016	KClO_3	6,3	0,53	1,040	432
H_3PO_4	46,8	18,7	1,307	1962 m	BaN_2O_6	8,4	0,69	1,071	330
SrCl_2	34,4	6,0	1,38	1770	KAl_2SO_4	6,4	0,26	1,061	300
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	22,8	3,2	1,17	1700	Li_2CO_3	0,77	0,21	1,063	194
CaCl_2	24,0	5,3	1,220	1669 m	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	22,4	3,3	1,107	94 m
NaN_2O_3	40	6,2	1,32	1600 m	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	16,6	2,8	1,022	15,2 m
KNO_3	22,5	2,6	1,151	1550	NH_3 ⁴⁾	5,3	3,0	0,977	10,4 m

¹⁾ Wir müssen in Betreff der Vergleichung auf die Abhandlung von F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 30, 1879, verweisen. — ²⁾ F. Kohlrausch, l. c. und Pogg. Ann. 159, 260, 1876. — ³⁾ Unrein, käuflich. — ⁴⁾ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 159, 247, 1876.

Nach Bouty (l. c.) fiele das Maximum der Leitfähigkeit der Salzsäure auf $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Chlornatrium hat ¹⁾ bei mittleren Temperaturen kein Maximum; bei niederen dürfte es mit der Löslichkeitsgrenze zusammenfallen.

Im Allgemeinen zeigen hiernach die bestleitenden Körper nach den elektropositiven Bestandtheilen H, K, NH_4 , Ag, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn und nach den elektronegativen J, Br, Cl, HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ geordnet der Reihe nach absteigende Leitfähigkeit. Ammoniaklösungen leiten sehr schlecht.

724 Für verdünnte Lösungen von dem Gehalte an Salz p in der Gewichtseinheit der Lösung ergibt sich nach F. Kohlrausch bei

$$\text{NaCl} \quad 10^8 k = 13\,650 p - 22\,700 p^2$$

$$\text{CaCl}_2 \quad 10^8 k = 13\,010 p - 21\,750 p^2 - 14\,500 p^3.$$

Meist kann man indess mit der Formel $k = \kappa p - \kappa^1 p^2$ auskommen. Dann ist bei Berechnung aus der 5- und 10procentigen Lösung für

	$10^6 \kappa$	$10^5 \kappa'$		$10^6 \kappa$	$10^5 \kappa'$
HCl	887	297	Li_2SO_4	93	36
LiOH	611	327	MgN_2O_6	92	20
HNO_3	534	101	KNO_3	92	13
NaOH	445	153	K_2SO_4	91	10
H_2SO_4	415	48	NaN_2O_6	90	17
HBr	383	50	Na_2SO_4	89	24
KOH	350	55	KBr	87	5
HJ	250	—	CaN_2O_6	87	21
BaO_2H_2	196	66	BaCl_2	77	8
NH_4Cl	177	11	KHCO_3	75	10
Li_2CO_3	175	708	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	71	13
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	167	89	NH_4J	70	— 3
KHSO_4	165	21	KClO_3	69	—
KCN	156	12	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	67	23
LiCl	160	46	H_3PO_4	64	11
MgCl_2	150	45	KJ	63	— 1
NaCl	138	25	MgSO_4	60	21
CaCl_2	134	27	NaJ	57	3
KCl	131	4	LiJ	57	3
KF	131	18	BaN_2O_6	54	17
NH_4NO_3	116	12	KH_2PO_4	52	14
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	112	17	AgNO_3	51	7
K_2CO_3	113	16	KAlS_2O_8	47	—
Na_2CO_3	103	37	ZnSO_4	42	12
SrCl_2	98	15	CuSO_4	41	11 ²⁾
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	97	11			

¹⁾ Entgegen W. Schmidt §. 718, Anm. — ²⁾ KHSO_4 , KHCO_3 , KAlS_2O_8 sind in den Lösungen mehr oder weniger zersetzt.

Hier ist α , das Verhältniss des Leitvermögens der Lösungen bei grosser Verdünnung, bei der das quadratische Glied der Formel $\alpha^1 \bar{p}^2$ zu vernachlässigen ist, zu dem Gehalte p das specifische Leitvermögen der gelösten Substanz in verdünnter wässriger Lösung.

Bei sehr verdünnten Lösungen ändert sich also, wie aus beifolgender Tabelle ersichtlich ist, die Reihenfolge derselben nach ihrem Gehalte an elektropositivem oder negativem Bestandtheil gegen die concentrirten Lösungen. K und Li haben ihre Stellungen vertauscht, J steht tiefer als in den bestleitenden Lösungen u. s. f.

Drückt man das Leitvermögen k_t für verschiedene Tempe- 725
raturen t durch die Formel

$$k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

aus, wo k_0 das Leitvermögen bei 0° ist, so ergeben sich die Werthe α und β für verschiedene Salze bei Berechnung auf runde Procente, von denen die benutzten Lösungen meist nicht fern sind, wie folgt ¹⁾:

Procente	$10^4 \alpha$	$10^6 \beta$	Procente	$10^4 \alpha$	$10^4 \beta$	Procente	$10^4 \alpha$	$10^6 \beta$
NaCl			15	221	53	HNO ₃		
5	292	110	20	218	19	6,2	218	— 37
10	290	102				12,4	204	— 25
15	279	110	CaCl ₂			24,8	184	— 8
20	290	108	5	292	93	31,0	190	— 8
24	311	111	10	274	94	37,2	198	— 1
24,92*	304	133	20	260	94	49,6	212	+ 20
25,9*	307	142	25	275	82	62,0	232	+ 27
			30	273	138			
KCl			35	309	164			
5	271	78				NH ₄ NO ₃ *		
10	249	68	MgCl ₂			49,3	233	24
15	233	58	5	297	123			
20	220	42	10	300	106	Ba N ₂ O ₆ *		
21	217	39	30	367	305	4,18	317	121
LiCl			BaCl ₂			Na ₂ SO ₄ *		
5	308	110	5	291	97	5,11	361	93
10	288	118	10	279	84	15,37	460	80
30*	254	216	15	264	87			
40*	345	336	24	249	82	NaOH*		
						2,61	295	16
						42,7	866	4511
NH ₄ Cl			SrCl ₂					
5	266	74	5	293	98	KHSO ₄ *		
10	242	68	10	273	104	5,0	181	149

¹⁾ Siehe F. Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. 154, 215, 1875, die mit einem * bezeichneten Werthe, Wied. Ann. 6, 23, 1879.

726 Bei den meisten Lösungen ist also die Aenderung des Leitvermögens nahe gleichförmig; nur bei den zähflüssigen, concentrirteren Lösungen (CaCl_2 , MgCl_2 , H_2SO_4) wächst es schneller.

Bei den Chloriden in verdünnter Lösung (5 Proc.) ist der Temperaturcoefficient α ziemlich wenig verschieden; bei 0° zwischen $\frac{1}{32}$ bis $\frac{1}{37}$, bei 18° zwischen $\frac{1}{46}$ (LiCl) und $\frac{1}{52}$ (NH_4Cl). Die Coefficienten β sind verschieden und liegen für verdünnte Lösungen (5 Proc.) zwischen $\frac{1}{8000}$ (MgCl_2) und $\frac{1}{13500}$ (NH_4Cl).

Mit wachsender Concentration nehmen die Temperaturcoefficienten aller Salze mit einbasischen Säuren, mit Ausnahme von BaCl_2 , anfangs ab; bei sämmtlichen Kali- und Ammoniaksalzen, ausser dem Fluorkalium, essigsaurem und kohlenisaurem Kali und Aetzkali, zeigt sich diese Abnahme bis zu der grössten Concentration, bei den besonders erwähnten Kaliverbindungen, sowie allen übrigen Körpern, welche ein Maximum der Leitfähigkeit besitzen, erreicht der Coefficient schon vor Eintritt desselben ein Minimum und steigt dann wieder. So treten die Maxima (wie bereits durch die Untersuchungen von Beetz gezeigt ist) bei steigender Temperatur bei höheren Concentrationen ein.

Ebenso wie die Salze des Kaliums und Ammoniums nahe gleiche specifische moleculare Leitfähigkeit besitzen, sind auch ihre Temperaturcoefficienten nahe gleich. Dasselbe gilt von den Chloriden des Baryums, Strontiums, Calciums, den Sulfaten von Magnesium, Zink, Kupfer, endlich der Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass das Leitvermögen eines Körpers mit der Temperaturerhöhung um so langsamer wächst, je grösser es ist, so dass sich also die Unterschiede der Leitvermögen mit der Temperaturerhöhung im Allgemeinen vermindern.

Bemerkenswerth ist ferner die bedeutende, ziemlich gleichmässig beschleunigte Zunahme des Leitvermögens der starken (43 procentigen) Natronlauge von -10° bis $+80^\circ$ bis etwa zum Hundertfachen, so dass der Zuwachs für jeden Grad etwa $\frac{1}{10}$ von dem Leitvermögen bei 18° beträgt. Bei 80° leitet die Natronlauge besser als die bestleitenden Säuren bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° und etwa 26 Proc. Gehalt ebenso gut wie jene bei 100° ¹⁾. Die Leitfähigkeit wird durch die Formel $18^{\circ}k = 222 (1 + 0,1059t + 0,004459t^2)$ dargestellt.

Ueber die Bestimmungen der Temperaturcoefficienten und Leitfähigkeiten s. auch Bouty, l. c. und w. u.

Das saure schwefelsaure Kali ist je nach der Temperatur in der Lösung mehr oder weniger dissociirt, so dass dadurch Complicationen eintreten.

727 Nach Versuchen von Grotrian²⁾ ist für verdünnte Schwefelsäure, wenn die Leitfähigkeit des Quecksilbers bei 0° gleich 10^8 ist³⁾:

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 25, 1879. — ²⁾ Grotrian, Pogg. Ann. 151, 378, 1874, vergl. auch 158, 169, 1876. — ³⁾ Die früher angegebenen

H ₂ SO ₄ Proc.	k ₀	10 ⁵ α	10 ⁸ β	H ₂ SO ₄ Proc.	k ₀	10 ⁵ α	10 ⁸ β
5	1543	1768	— 6214	45	4172	2706	+ 1093
10	2722	1902	6002	50	3578	2802	2908
15	3881	2031	5589	55	3974	2893	4923
20	4659	2156	4976	60	2423	2979	7138
25	5059	2275	4162	70	1587	3136	12168
30	5142	2390	3149	80	1053	6275	18000
35	4979	2500	1935	90	719	3394	24633
40	4640	3606	521	100	507	3494	32066

Ferner ist nach F. Kohlrausch ¹⁾:

Procente	k ₀	10 ⁴ α	10 ⁶ β	Specif. Gewicht	k ₀	10 ⁵ α	Procente	k ₀	10 ⁴ α	10 ⁶ β
H ₂ SO ₄				HCl			H ₃ PO ₄			
66,16	1560	332	122	1,0191	2194,6	2274	87,1	276	680	528
84,5	437	497	641	1,0328	3399,8	2209				
96,4	489	344	330	1,0777	5362,7	2122	H ₂ C ₆ O ₄			
99,4	39,0	376	1120	1,1026	5515,6	2114	3,57	341	256	136
100,1	80,7	374	663	1,1308	5315,3	2061	7,14	520	260	140
				1,1415	5184,2	1991				

Die Temperaturcoefficienten der unorganischen einbasischen Säuren ⁷²⁸ $\Delta k/k_{18}$ für 1° C. sind fast unabhängig von der Concentration; sie steigen ganz wenig mit derselben.

Salzsäure hat einen fast constanten Temperaturcoefficienten; es genügt das α enthaltende Glied.

Salpetersäure hat kleinere Temperaturcoefficienten, die mit steigender Concentration erst abnehmen (bis $1/72$ bei 18°), dann ein wenig steigen (bis $1/64$). Das Vorzeichen von β geht aus — in + über ²⁾.

Verdünnte Phosphorsäure besitzt die kleinsten Temperaturcoefficienten 0,01; bei grösserer Concentration (87 Proc.) hat sie einen der höchsten Temperaturcoefficienten (0,037). Aehnlich verhält sich Weinsäure. Die concentrirten Lösungen beider Säuren sind sehr zähe. Dagegen ändert sich der Temperaturcoefficient der stets dünnflüssigen Essigsäure viel weniger.

Bei Schwefelsäure steigt der Temperaturcoefficient α von 0,011 an erst ziemlich regelmässig, erreicht bei 83 bis 84 Proc., wo die Leit-

Werthe für die Leitfähigkeit der Schwefelsäure von F. Kohlrausch und Nippoldt (Pogg. Ann. 138, 379, 1869) sind hiernach abzuändern.

¹⁾ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 159, 249, 1876. — ²⁾ F. Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. 154, 215, 1875.

fähigkeit der Säure ein Minimum ist, ein Maximum (0,037) und sinkt auf ein Minimum (0,028) bei 95 Proc., wo er dann wieder bis 0,042 (100 Proc.) steigt. Für die rauchende Säure ist er wieder etwas kleiner.

Die Abweichungen der Werthe β von der Proportionalität folgen nahe derselben Regelmässigkeit.

Das Maximum tritt bei der Schwefelsäure bei einem um so höheren Procentgehalt ein, je höher die Temperatur t ist, die Verschiebung ist nahe proportional der Temperaturerhöhung. Das Maximum liegt für die Temperatur t bei dem Gehalt:

t	0	10	20	30	40	50	60	70
Proc.	30,2	30,9	31,7	32,5	33,5	34,1	34,5	35,4

Nach der Methode von Fuchs fand Henrichsen¹⁾ zwischen 0 und 30° bei Bestimmungen in Abständen von 5° und für Schwefelsäure zwischen $p = 5$ bis 65 Proc. Gehalt den Widerstand r_t bei der Temperatur t gleich $r = r_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$, wo r_0 der Widerstand bei 0° ist,

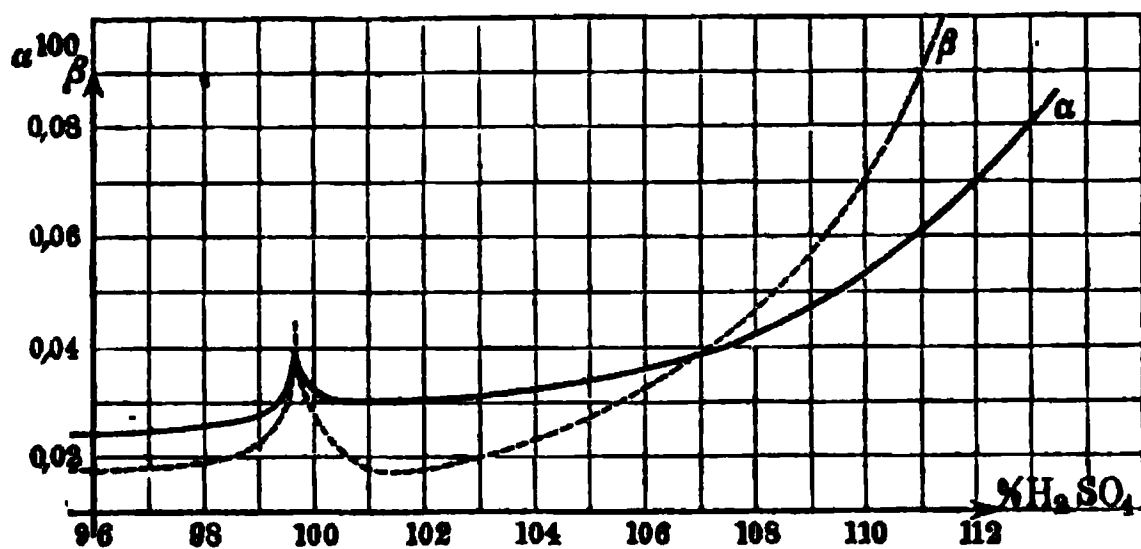
$$\alpha = -1584 \cdot 10^{-5} + 19288 \cdot 10^{-8} p - 70393 \cdot 10^{-11} p^2$$

$$\beta = 1717 \cdot 10^{-7} + 3811 \cdot 10^{-9} p - 2786 \cdot 10^{-11} p^2$$

ist und p den Säuregehalt bezeichnet. Das Minimum des Widerstandes liegt für 0° bei 30,27 Proc., für 30° bei 32,98 Proc.,

Werden die Leitfähigkeiten k_t bei verschiedenen Temperaturen t auf die Leitfähigkeit k_{18} bei 18° bezogen, so lassen sie sich durch die Formel $k_t = k_{18} [1 - \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2]$ darstellen,

Fig. 206.



wo α und β von der Concentration abhängen. Fig. 206, bei welcher die Abscissen die Gehalte der Säuren an H_2SO_4 , die Ordinaten die Werthe α und β darstellen, zeigt nach W. Kohlrausch, l. c., wie

sowohl α wie β mit wachsender Concentration erst bis zum Gehalt an H_2SO_4 von 98,75, in der Nähe von $H_2S_2O_7$ steigt, und zwar, wie F. Kohlrausch zuerst angedeutet, β viel schneller als α , wenn beide wieder sinken, α langsamer als β , und darauf von Gehalt von etwa 101 Proc. H_2SO_4 wieder steigen, β schneller als α .

729

Die Leitvermögen für eine Zahl m in einem Liter Wasser gelöster Äquivalente in Grammen, die auch als elektrolytische Molecüle bezeichnet werden, sind nach F. Kohlrausch²⁾:

¹⁾ Henrichsen, Christiania Vetensk. Selskab. Förhandl. 18. Oct. 1878; Beibl. 3, 367. — ²⁾ Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 146 u. figde., 1879.

m	10 ⁸ .k ₁₈	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	m	10 ⁸ .k ₁₈	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	m	10 ⁸ .k ₁₈	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
Chloride			2	990	220	8	1370	231
KCl			3	1264	218	9	1172	0,0244
0,5	471	0,0206	4	1432	218	$\frac{1}{2}$ Mg Cl ₂		
1	911	199	5	1517	220	0,5	830	0,0226
1,5	1328	188	6	1529	222	1	593	223
2	1728	182	7	1473	224	2	974	221
2,5	2112	176	8	1353	227	3	1193	224
3	2480	170	9	1208	236	4	1296	229
3,5	2822	0,0164	10	1057	251	5	1311	238
NH ₄ Cl			11	911	269	6	1264	249
0,5	466	0,0204	12	763	0,0288	7	1157	264
1	904	198	$\frac{1}{2}$ Ba Cl ₂			8	1001	282
1,5	1318	192	0,5	362	0,0214	9	817	306
2	1720	186	1	658	207	10	616	0,0340
2,5	2102	179	1,5	909	202	Bromide		
3	2474	172	2	1128	199	K Br		
3,5	2836	166	2,5	1311	196	0,5	497	0,0205
4	3181	162	3	1462	0,0193	1	960	193
4,5	3491	158	$\frac{1}{2}$ Sr Cl ₂			1,5	1404	184
5	3760	0,0155	0,5	353	0,0217	2	1832	177
Na Cl			1	640	212	2,5	2243	171
0,5	380	0,0220	1,5	882	208	3	2623	166
1	698	218	2	1082	0,0204	3,5	2977	160
1,5	974	216	2,5	1250	—	4	3294	0,0156
2	1209	214	3	1387	—	Jodide		
2,5	1412	213	3,5	1499	—	K J		
3	1584	213	$\frac{1}{2}$ Ca Cl ₂			0,5	497	0,0203
3,5	1728	214	0,5	348	0,0218	1	976	194
4	1846	217	1	633	213	2	1894	172
4,5	1935	222	2	1083	207	3	2695	156
5	1991	227	3	1389	203	4	3364	147
5,5	2018	0,0234	4	1583	201	5	3826	142
Li Cl			5	1666	202	6	(4070)	0,0140
0,5	328	0,0229	6	1644	206			
1	590	225	7	1541	218			

m	$10^8.k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	m	$10^8.k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	m	$10^8.k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
8	4887	239	5	3259	266	15	1016	681
9	4599	255	6	3086	296	16	946	0,0726
10	4229	273	7	2820	333	LiOH		
11	3816	0,0290	8	2512	369			
NaOH			9	2196	409	0,5	694	0,0191
			10	1896	452	1	1253	196
0,5	817	0,0194	11	1644	497	1,5	1719	199
1	1488	199	12	1424	542	2	2108	202
2	2447	209	13	1247	586	2,5	2421	207
3	3020	221	14	1115	633	3	2660	215
4	3264	241				3,5	2835	0,0225

730 Stellt man das Leitvermögen verdünnter Lösungen wie oben durch die Formel $k = \lambda m - \lambda' m^2$ dar¹⁾, so ist die Grenze λ , der sich bei grosser Verdünnung das Verhältniss des Leitvermögens zur elektrolytischen Molecülzahl nähert, also das specifische (elektrolytisch-) moleculare Leitvermögen λ in wässriger Lösung. F. Kohlrausch stellt nach seinen eigenen Versuchen und denen von Lenz (s. w. u.) die in folgender Tabelle enthaltenen Werthe λ für $Hg = 10^8$ auf:

	Cl	Br	J	NO ₃	C ₂ H ₃ O ₂	$\frac{1}{2}$ SO ₄	$\frac{1}{2}$ CO ₃	OH
K	975	1036	1030	922	697	788	783	1977
NH ₄	954	1029*	1016	934	—	765	—	—
Na	815	813*	845	758	546	634	555	1782
Li	701	—	758	—	—	513	—	1500
Ag	—	—	—	845	—	—	—	—
H	3232	3107	3280	3344	—	2064	—	—
$\frac{1}{2}$ Ba	794	882*	881*	692	—	—	—	1661
$\frac{1}{2}$ Sr	774	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Ca	750	729*	734*	713	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Mg	719	—	—	685	—	369	—	—
$\frac{1}{2}$ Zn	681*	692*	705*	—	—	336	—	—
$\frac{1}{2}$ Cu	—	—	—	720*	—	326	—	—

¹⁾ Nach Jäger (Wien. Ber. [2] 96, 317, 1887; Beibl. 12, 115) soll diese Formel selbst bei verdünnten Lösungen den Leitfähigkeiten nicht genügen. Bei ZnBr₂ soll bei der Verdünnung das moleculare Leitvermögen erst steigen und dann wieder abnehmen.

Ferner

	KF	KCN	KClO ₃	$\frac{1}{2}$ K ₂ C ₂ O ₄
10 ⁸ λ	777	1014	886	764

Die den Lenz'schen Beobachtungen entnommenen Werthe sind mit einem Stern bezeichnet.

Hiernach ¹⁾ sind die molecularen Leitvermögen der (bestleitenden) einbasischen Säuren, HCl, HJ, HBr, HNO₃, fast vollkommen gleich, während das der Schwefelsäure tiefer liegt. Aehnliches gilt auch bei Gehalten von mehr als einem Aequivalent; auch die Maxima für HCl und HNO₃ fallen bei nahe gleichen Gehalten (von 548 und 559 Mol.) zusammen, während für die zweibasische Schwefelsäure das Maximum bei einem Gehalte von 379 Mol. H₂SO₄ [758 Aeq. (H₂SO₄)_{1/2}] eintritt.

Den elektrolytisch-molecularen Leitvermögen der Wasserstoffsäuren folgen in weiterem Abstände der Reihe nach absteigend diejenigen der Alkalien KOH, NaOH, $\frac{1}{2}$ Ba(OH)₂, LiOH, welche den übrigen weit überlegen sind. Die Schwefelsäure steht den Alkalien in der Leitung nahe.

Die einander entsprechenden Verbindungen von K und NH₄ einerseits, sowie die Verbindungen dieser Metalle mit Cl, Br, J, CN (nicht Fl), auch NO₃ andererseits besitzen nahe gleiches, der Reihe nach etwas geringeres molekulares Leitvermögen, während das der schwefelsauren Salze tiefer steht. Noch etwas tiefer steht das Leitvermögen der kohlen-sauren und essigsuren Salze. Ebenso ist dasselbe je bei den drei Haloidverbindungen der folgenden Metalle nahezu gleich, und zwar in absteigender Reihe kleiner bei Na, Ba, Sr, Ca, Li, Mg, Zn. Endlich leiten MgSO₄, ZnSO₄, CuSO₄ nahe gleich.

Die molecularen Leitvermögen der einbasischen Salze der Alkali-metalle differiren wie folgt:

	Cl	J	NO ₃	C ₂ H ₃ O ₂
K — NH ₄	21	14	— 12	—
K — Na	160	185	164	151
K — Li	274	272	—	—

Eine Reihe der im Vorigen erwähnten Resultate sind auf beifolgenden Tafeln I und II verzeichnet, in denen die Abscissen die Zahlen *m* der Molecüle des gelösten Körpers in der Volumeneinheit, die Ordinaten die Leitfähigkeiten angeben. Die Aenderungen der Reihenfolge bei verschiedenen Concentrationen sind dabei deutlich zu erkennen ²⁾.

Auch für sehr verdünnte Lösungen hat F. Kohlrausch ³⁾ sehr sorgfältige Bestimmungen ausgeführt. Die Lösungen wurden mit Wasser

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 157 u. fgde., 1879. — ²⁾ Nach Fitzpatrick (Phil. Mag. [5] 24, 377, 1887; Beibl. 12, 256) leiten die Chloride von Ca, Li, Mg etwas besser, aber in derselben Reihenfolge, wie die Nitrate; auch die HgCl₂- und MgCl₂-Lösung leitet nur etwa halb so gut wie die entsprechende Lösung von CaCl₂, während die von Mg(NO₃)₂ nur etwas kleiner ist, als die von Ca(NO₃)₂. Lösungen von Fe₂Cl₆ leiten bei grosser Verdünnung gut, wegen der Dissociation. — ³⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 168, 1885; auch Göttinger Nachr. 1885, 7. Febr.; im Auszuge Beibl. 9, 436.

bereitet, welches in einem Destillirapparat mit verzinntem Schlangenrohr dargestellt war. Seine Leitfähigkeit betrug $1,1$ bis $1,5 \cdot 10^{-10}$ ($Hg = 1$). Beim Aufbewahren in Glasflaschen nahm die Leitfähigkeit desselben sogar ein wenig ab (z. B. bis $0,92 \cdot 10^{-10}$). Alle Lösungen, hergestellt zu m Grammmoleculen in 1 Liter ($m = 1$ bis $0,00001$), wurden analysirt und durch sorgfältig geaichte Maasskolben und Pipetten hergestellt.

Die Widerstände wurden nach der Methode der Wechselströme bestimmt, auch die Aenderung derselben bei Füllung der für 500 ccm bestimmten Widerstandsgefässe mit verschiedenen Quantitäten Flüssigkeit, 460 bis 52 ccm, gemessen.

Die Temperatur wich von 18° um weniger als $0,1^{\circ}$ ab und der Einfluss hiervon wurde ausserdem nach den Temperaturcoëfficienten corrigirt.

Die Differenzen zwischen dem Leitvermögen der direct und der mit der Pipette hergestellten Lösungen betrug nur bei $LiCl$ und $NaNO_3$ etwa 0,01, meist viel weniger.

Die absolute Widerstandscapacität der Gläser bei Füllung mit 500 ccm Lösung wurde durch Vergleichung mit der S. 588 beschriebenen bestimmt ¹⁾.

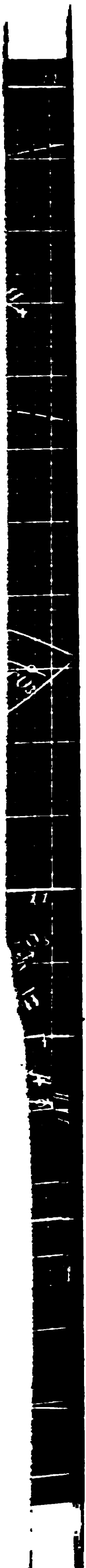
Die Flüssigkeiten befinden sich in einem Becherglase von 130 mm Höhe, mit eben geschliffenem Rande, auf dem ein 15 mm dicker Hartgummi-deckel von 110 mm Durchmesser aufliegt, dessen Lage durch drei an dem Glasrand anliegende verstellbare excentrische Scheiben fixirt werden kann. Durch denselben gehen in einem Durchmesser, von der Mitte ab gerechnet, 2×3 äquidistante, gleich weite Löcher, in welche zwei genau passende cylindrische, oberhalb mit einer Klemmschraube und unten mit einem Ansatz versehene cylindrische Kupferstücke eingesetzt sind, die unten $2\frac{1}{4}$ mm dicke, unten gegen einander umgebogene Platindrähte tragen, an welche quadratische platinirte Platinelektroden von 40 mm Seite angenietet und mit Gold angelöthet sind. Die Platten werden nach dem Augenmaass vermittelt parallel, auf die Unterfläche des Deckels gezogener Linien möglichst parallel gestellt. Die Elektroden tauchen mit 500 ccm Füllung 20 cm tief unter die Oberfläche. Wegen der Unsicherheit (2 Proc.) beim Einschrauben in verschiedene Löcher blieben die Elektroden stets an derselben Stelle (ausser bei $NaOH$, NH_3 , P_2O_5 und Essigsäure).

Nach den Versuchen erwies sich der sorgfältig calibrirte Neusilberdraht der Serpentinbrückenwalze bis auf $\frac{1}{10\,000}$ ungeändert.

Zur Bestimmung des Temperaturcoëfficienten wurde seitlich von den Elektroden ein bis auf $0,2^{\circ}$ getheiltes, auf 0,02 genau abzulesendes geaichtes Thermometer in die Flüssigkeit in gleicher Höhe mit den Elektroden eingehängt.

Von der Leitfähigkeit der Lösungen wurde die des Lösungswassers subtrahirt, um die des gelösten Salzes für sich zu erhalten. Eine Be-

¹⁾ Vgl. F. Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. 154, 13, 1875.



rechtigung für dieses von vornherein nicht ohne Weiteres statthaft erscheinende Verfahren ergibt sich aus der Gleichheit der Resultate bei Anwendung verschieden concentrirter Lösungen von KCl, LiCl, KJ, $\frac{1}{2}$ Li₂SO₄ (0,0₄1 bis 0,0₂1 Grammäquivalente in 1 Liter) nach Abzug des Leitvermögens verschieden gut leitenden Wassers. Eine kleine Herabdrückung des Zuwachses des Leitvermögens bei den ersten Zusätzen des Salzes scheint bei weniger reinem Wasser einzutreten, indess ist der Unterschied sehr klein. Auch erscheint hierbei zuweilen die Leitfähigkeit nach dem Erwärmen und Erkalten etwas grösser. Ebenso kann die Absorption einzelner Stoffe durch die Elektroden (HCl), Auflösung derselben nach dem Auswaschen und Neufüllen der Widerstandsgefässe mit anderen Stoffen, die Leitfähigkeit etwas zu hoch erscheinen lassen, so bei HCl, H₂SO₄ und Essigsäure. Die Versuche werden deshalb gleich nach dem Neufüllen und Umrühren ausgeführt. Neutralsalze zeigen dies nicht.

Indess sind die bei verschiedenen Concentrationen (0,0₄1 bis 0,0₂1 Grammäquivalente auf 1 Liter) gewonnenen Werthe des Leitvermögens der Salze für sich nach Abzug des Leitvermögens des Wassers nahezu den gelösten Salzmengen proportional. Bei den verschiedenen Salzen KCl, NaCl, AgNO₃, KC₂H₃O₂, K₂SO₄, MgSO₄ stehen sie bei den verschiedenen Concentrationen fast genau in demselben Verhältniss.

Hiernach kann man nach der einfachen Proportionalität das specifische Leitvermögen auf die runden Gehalte von 0,0₄1, 0,0₄2 u. s. f. reduciren und das specifische moleculare Leitvermögen $\mu = k/m$, also den Quotienten des Leitvermögens (nach Abzug desjenigen des Wassers), durch die Zahl der in der Lösung enthaltenen elektrolytischen Molecüle (Aequivalente) berechnen. Die Versuche reichen bis zu viel weiteren Verdünnungen, als die meisten anderen.

Aus den erhaltenen numerischen Werthen greifen wir beispielsweise 732 die folgenden heraus. Dabei bezeichnen die neben den chemischen Zeichen in derselben Horizontalreihe stehenden Zahlen das mit 10^8 multiplicirte elektrolytisch-moleculare Leitvermögen, also $10^8\mu$, für die darüberstehenden mit 10^5 multiplicirten Moleculargehalte in je 1 Liter, also 10^5m . Die letzte Verticalcolumnne mit den in Klammern stehenden Zahlen giebt die Werthe $10^8\mu_\infty$ für unendliche Verdünnung der Lösungen in Folge einer schwachen Extrapolation, da sich die Werthe der Tabelle bei zunehmender Verdünnung bereits sehr nahe einem Maximum nähern.

$10^5 m$	1	2	10	100	1000	5000	10000	100000	$10^8 \mu_\infty$
KCl	1216	1217	1209	1193	1147	1083	1047	919	1220
NaH ₄ Cl	1205	1209	1209	1190	1142	1078	1035	907	1210
NaCl	1024	1028	1029	1008	962	897	865	695	1030
LiCl	965	955	943	921	875	811	775	591	960
$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	1142	1144	1126	1092	1006	904	861	658	1150
$\frac{1}{2}$ ZnCl ₂	1086	1035	1029	994	915	817	768	514	1040
KJ	1207	1216	1216	1203	1161	1102	1069	968	1220
KNO ₃	1215	1198	1207	1180	1122	1037	983	752	1210
NaNO ₃	975	972	975	952	907	855	817	617	980
AgNO ₃	1080	1073	1078	1068	1017	936	886	635	1090
$\frac{1}{2}$ BaN ₂ O ₆	1114	1114	1096	1054	951	828	755	—	1120
KClO ₃	1141	1135	1122	1101	1053	(976)	927	—	1150
KC ₂ H ₃ O ₂	989	943	934	919	879	820	784	594	940
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	1275	1266	1249	1207	1098	959	897	672	1280
$\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	1054	1056	1034	998	906	784	734	475	1060
$\frac{1}{2}$ Li ₂ SO ₄	949	950	945	906	818	701	637	386	970
$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	1056	1052	1034	935	715	532	474	270	1080
$\frac{1}{2}$ ZnSO ₄	1060	1047	1023	919	685	500	431	249	1080
$\frac{1}{2}$ CuSO ₄	1086	1084	1062	950	675	479	424	241	1110
HCl	1254	2057	3171	3455	3416	3330	3244	2780	3500
HNO ₃	1144	1904	3088	3427	3395	3289	3225	2770	3500
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	1413	2077	3118	3316	2855	2843	2084	1820	3700
KOH	747	845	1689	2110	2124	2045	1986	1718	2200
$\frac{1}{2}$ K ₂ CO ₃	865	882	995	1221	1083	942	879	660	1400
$\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃	697	715	874	1037	899	751	682	427	1200
$\frac{1}{3}$ H ₃ PO ₄	402	497	837	968	790	540	430	200	1100
NaOH	(130)	(350)	1070	1810	1870	1740	1700	1490	2000
C ₂ H ₄ O ₂	1304	1328	995	380	132	62	43	12	—
NH ₃	560	700	610	260	92	43	31	8,4	—

Die beifolgenden Curven (Taf. III) stellen diese Resultate dar. In denselben sind die Werthe $m^{1/2}$ als Abscissen, μ als Ordinaten verzeichnet. Der erstere Werth würde bei Vernachlässigung des Volumens der elektrolytischen Molecüle dem mittleren reciproken Abstände derselben entsprechen.

733 Aus diesen Beobachtungswerthen folgt unmittelbar:

I. Neutrale Salze. 1. Bei wachsendem Salzgehalt nimmt zuerst das specifische Leitvermögen k proportional dem Salzgehalt zu, dann langsamer. Dem entsprechend ist das moleculare Leitvermögen μ hierbei erst constant, also gleich dem μ_∞ bei unendlicher Verdünnung, und nimmt darauf erst schneller, dann langsamer ab.

2. Die Abnahme ist am stärksten für die Sulfate von Mg, Zn, Cu, dann weniger stark für die Sulfate der einwerthigen Metalle, auch ist sie für die Verbindungen Ba und Zn grösser, als für die Verbindungen von K, NH₄, Na, Li, Ag mit Cl, J, NO₃, ClO₃.

3. Die auf $m^{1/2}$ als Abscissen und $k/m = \mu$ als Ordinaten bezogenen Curven für NaNO_3 , LiCl , $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ sind zwischen $m = 0,0,1$ und 1 fast geradlinig, für die übrigen Neutralsalze weichen sie nur um etwa 2 Proc. davon ab, so dass man sehr annähernd

$$\mu = A - Bm^{1/2} = A - \frac{B}{r}$$

setzen kann, wo r der Molecularabstand ist. Die molecularen Leitfähigkeiten weichen also von der Gleichheit unter einander um einen dem mittleren Molecularabstande proportionalen Werth ab.

4. Die Grenzwerte μ_∞ sind bei den neutralen Salzen von derselben Ordnung (94 bis 128), aber nicht gleich. Sie hängen sowohl von dem elektropositiven, als auch vom elektronegativen Bestandtheil des Salzes ab und sind der Reihe nach kleiner für die Kationen K , NH_4 , $1/2 \text{Ba}$, Ag , $1/2 \text{Cu}$, $1/2 \text{Mg}$, $1/2 \text{Zn}$, Na , Li , und für die Anionen $1/2 \text{SO}_4$, J , Cl , NO_3 , ClO_3 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

K und NH_4 , ferner Mg , Zn , Cu bedingen bei gleichem Anion, und SO_4 , J , Cl , NO_3 bei gleichem Kation nahe gleiche Werthe von μ_∞ .

II. Saure und alkalische Verbindungen. 1. Das spezifische 734 moleculare Leitvermögen μ steigt von äusserster Verdünnung (μ_∞) an mit einem kleinen Werth, welcher zuerst zunimmt, dann schnell zu einem Maximum (schon bei Moleculargehalten $m = 0,006$, nicht dem Maximum bei höheren Concentrationen) anwächst und dann wieder abnimmt.

2. Die Grenzwerte μ_∞ des spezifischen molecularen Leitvermögens sind sehr verschieden. $10^8 \mu_\infty$ liegt zwischen 3700 für $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ und 1200 für $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$. — $10^8 \mu_\infty$ ist für KOH 2200, für NaOH 2000, für $1/2 \text{K}_2\text{SO}_4$ 1400 und $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ 1200. Für die Kaliverbindung hat also jedesmal μ_∞ einen um 200 grösseren Werth.

3. HCl , HBr , HJ und HNO_3 haben fast gleiche moleculare Leitvermögen μ .

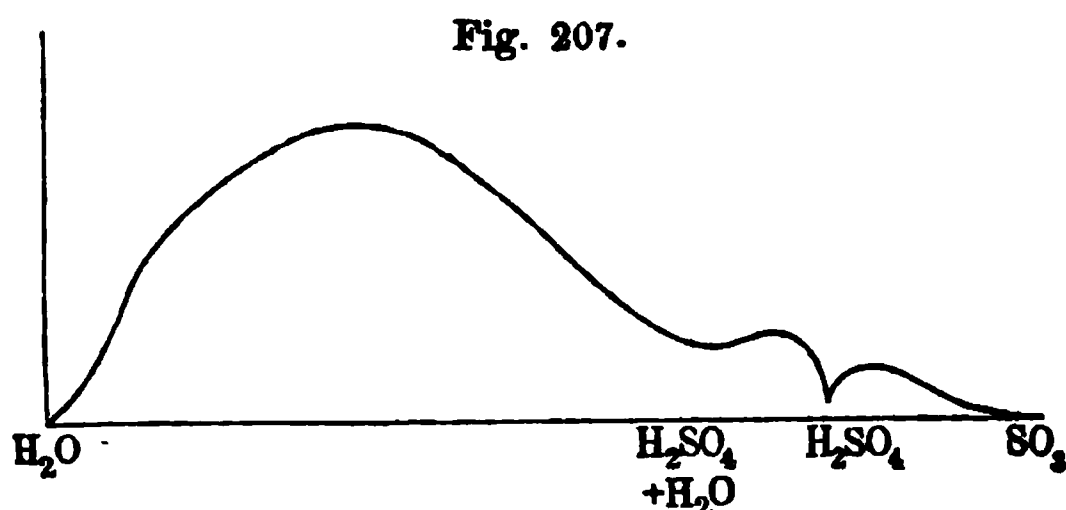
4. Phosphorsäure leitet viel schlechter. Das absolute Maximum des Leitvermögens ist viel kleiner, als bei den starken Säuren. Aus letzterem Grunde reiht sich die Phosphorsäure nicht den einbasischen Säuren an, wenn das Leitvermögen μ_∞ bei grosser Verdünnung auch dem der letzteren nahe kommt, wobei man H_3PO_4 als einbasische Säure annehmen müsste ¹⁾.

5. Essigsäure und Ammoniak leiten in concentrirten Lösungen schlecht, in verdünnten besser, Essigsäure sogar besser als Phosphorsäure und alle Salze ²⁾.

6. Schwefelsäure. Der Gang der Leitfähigkeit k ist durch beifolgende Curve charakterisirt. Erst gegen die Abscissenaxe der m von $m = 0$ an allmählich stärker ansteigend, fast geradlinig zwischen $m = 0,0,6$ bis $0,0,2$, wird sie nach oben convex, erreicht ein Maximum

¹⁾ Siehe Ostwald und Bouty. — ²⁾ Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 190, 1879.

bei $m = 7,8$ (oder 30,4 Proc. H_2SO_4), fällt dann ab, wird bei $m = 14$ zunehmend concav, erreicht bei $m = 30,5$ ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$) ihr erstes



Minimum, steigt wieder convex bis zu $m = 34,4$ zu einem zweiten Maximum, von dem sie bis zu dem Minimum für H_2SO_4 absinkt. Dann steigt sie scharf und convex wieder auf

bis zu einem Maximum und fällt concav ab. bis zu dem sehr schlecht leitenden Anhydrid SO_3 (vgl. §. 719).

735 III. Die Temperaturcoefficienten von Lösungen der folgenden Salze bei einem Moleculargehalt von $m = 0,01$ sind:

KCl	0,0221	KJ	0,0219	$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$	0,0223	$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CO}_3$	0,0249
NH_4Cl	0,0226	KNO_3	0,0216	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	0,0240	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	0,0265
NaCl	0,0238	NaNO_3	0,0226	$\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{SO}_4$	0,0242	KOH	0,0194
LiCl	0,0232	AgNO_3	0,0221	$\frac{1}{2} \text{MgSO}_4$	0,0236	HCl	0,0159
$\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$	0,0234	$\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,0224	$\frac{1}{2} \text{ZnSO}_4$	0,0234	HNO_3	0,0162
$\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$	0,0239	KClO_3	0,0219	$\frac{1}{2} \text{CuSO}_4$	0,0229	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	0,0125
$\frac{1}{2} \text{MgCl}_2$ ¹⁾	0,0241	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	0,0229			$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	0,0159

($m = 0,001$)

1. In directem Anschluss an die früher ²⁾ erhaltenen Werthe nimmt der Temperaturcoefficient hiernach von äusserster Verdünnung an bei allen Elektrolyten ab; er ändert sich bei grosser Verdünnung mit dem Salzgehalt nur wenig.

2. Die Coefficienten sind für verschiedene neutrale Salze nicht gleich, sie schwanken für $m = 0,01$ von 0,0240 bis 0,0216 ³⁾.

3. Die Alkalien ändern ihren Temperaturcoefficienten ebenfalls bei grosser Verdünnung kaum; er ist kleiner als der für die Salze.

4. Dasselbe gilt für die einbasischen Mineralsäuren HCl , HNO_3 , deren kleinere Coefficienten fast gleich sind.

5. Schwefelsäure hat bei grösserer Verdünnung einen grösseren Temperaturcoefficienten. Für $m = 0,01$ ist er 0,0125, für $m = 0,001$ bzw. 0,0159. Die Schwefelsäure verhält sich also auch hier fast genau wie die einbasischen Säuren.

6. Phosphorsäure verhält sich ähnlich. So ist bei $m = 0,006$ der Temperaturcoefficient 0,0137.

Ueber die Mitwirkung des Wassers bei der Leitung der Lösungen s. weiteres in dem Cap. Theorie der Elektrolyse, Bd. II.

¹⁾ MgCl_2 nach älteren Beobachtungen für $m = 0,018$. — ²⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 194. — ³⁾ Die Resultate stimmen mit denen von Vicentini, s. w. u.

Die folgenden Bestimmungen ergänzen für einige Salze die Reihen 736 von F. Kohlrausch, nach dessen Methode sie erhalten sind. Da die Salze weniger in der Praxis gebraucht werden, begnügen wir uns mit der Angabe der molecularen Leitvermögen. Die Bezeichnungen sind dieselben, wie oben.

Bestimmungen von Long¹⁾.

m	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	m	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	m	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
MnCl₂			4,0	866	0,0157	SrN₂O₆		
0,5	330	0,0212	5,0	870	0,0163	0,5	293	0,0225
1,0	557	0,0210	6,0	861	0,0174	1,0	485	0,0225
1,5	724	0,0208	7,0	837	0,0163	1,5	621	0,0227
2,0	854	0,0204	8,0	802	0,0193	2,0	716	0,0228
3,0	1018	0,0202	CuN₂O₆			3,0	812	0,0226
4,0	1067	0,0206				4,0	816	0,0233
5,0	1020	0,0202				5,0	775	0,0246
ZnCl₂						PbN₂O₆		
0,5	324	0,0206	0,5	313	0,0222	0,5	250	0,0246
1,0	532	0,0182	1,0	540	0,0216	1,0	392	0,0251
1,5	658	0,0168	1,5	709	0,0210	1,5	499	0,0250
2,0	743	0,0161	2,0	846	0,0207	2,0	576	0,0252
3,0	831	0,0156	3,0	999	0,0210	2,5	634	0,0258
			4,0	1036	0,0227			
			5,0	1003	0,0236			

Die Curven für MnCl₂, CuN₂O₆ und SrN₂O₆ verlaufen regelmässig, die für ZnCl₂ nähert sich unter starker Krümmung schnell einem Maximum und sinkt dann sehr langsam. Die Curve für PbN₂O₆ ist erst mässig gekrümmt und wird dann eine gerade aufsteigende Linie, sie hat aber kein Maximum.

In der Formel $k = \alpha p - \alpha' p^2$ ist für:

	MnCl ₂	ZnCl ₂	CuN ₂ O ₆	SrN ₂ O ₆	PbN ₂ O ₆
$10^8 \alpha$	118	113	77	66	42
$10^8 \alpha'$	3,9	4,5	1,7	1,7	1,1

Bemerkenswerth ist die bedeutende Zunahme der Temperaturcoefficienten mit der Concentration bei der Chlorzinklösung, welche im concentrirten Zustande sehr zähe ist²⁾.

¹⁾ Long, Wied. Ann. 11, 37, 1880..

²⁾ Untersuchungen von Berggren (Wied. Ann. 1, 499, 1877) für wässrige Lösungen von K₂SO₄, Na₂SO₄, MgSO₄, (NH₄)₂SO₄ nach der Methode von Paalzow mittelst der Wheatstone'schen Brücke, ebenso von Freund (Wied. Ann. 7, 44, 1876) nach derselben Methode für CuSO₄, Cu(NO₃)₂, ZnSO₄ ergeben Resultate, welche sich den früher erhaltenen anschliessen. Für Zn(NO₃)₂ findet letzterer bei einem Gehalt von 1 bis 5 Proc. wasserfreies Salz in 100 g der Lösung $k_0 = 54,03$ und $222,29$, $k_{20} = 85,86$ und $353,57$, für α und β in der Formel $k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$ die Werthe $10^5 \alpha = 2478$ und 2750 ; $10^5 \beta = 21957$ und 10613 . — Beobachtungen von Raschorn (Dissertation, Halle a. d. S. 1889;

Bestimmungen von R. Lenz¹⁾.

- 737 Nach der Methode von F. Kohlrausch mit dem Sinusinductor. Die wässerigen Lösungen befanden sich zwischen platinirten Platinplatten in Trögen von Spiegelglasplatten von 30,357 cm Länge, 4,043 cm Breite und 6 cm Höhe. Die Messungen wurden bei zwei durch Glaslineale gemessenen Abständen der Elektroden und bei zwei über und unter 18° liegenden Temperaturen vorgenommen und auf 18° reducirt. In der folgenden Tabelle bezeichnen die Werthe $L^{1/4}$, $L^{1/2}$... die äquivalenten Leitfähigkeiten der Lösungen, welche in einem Liter $1/4$, $1/8$... Aequivalent enthalten; also sehr verdünnt sind:

Salz	$L^{1/4}$	$L^{1/8}$	$L^{1/16}$	$L^{1/32}$	$L^{1/64}$
H_2Cl_2	98,1	102,2	105,1	107,2	108,5
$H_2(NO_3)_2$	96,8	101,3	104,5	106,8	108,4
H_2SO_4	58,5	63,6	68,3	73,7	79,9
H_2CrO_4	75,0	79,2	82,3	84,4	85,9
$H_2C_2O_4$	22,1	29,5	34,8	38,5	41,1
K_2Cl_2	31,3	32,5	33,3	33,9	34,4
$K_2(NO_3)_2$	26,4	29,0	30,8	32,1	33,0
K_2SO_4	28,5	25,7	27,8	29,7	31,5
K_2CrO_4	24,6	26,4	28,2	29,7	31,3
$K_2C_2O_4$	23,4	25,5	27,5	29,3	31,0
K_2CO_3	22,9	24,8	26,7	28,4	29,9
$K_2H_2O_2$	59,3	61,0	62,1	63,0	63,6
Na_2Cl_2	23,7	25,7	27,2	28,2	29,0
$Na_2(NO_3)_2$	21,9	24,2	25,8	26,9	27,7
Na_2SO_4	17,6	20,0	22,2	24,2	26,0
Na_2CrO_4	18,6	20,7	22,6	24,4	26,0
Na_2CO_3	16,2	18,5	20,6	22,6	24,5
$Na_2H_2O_2$	50,7	53,5	55,5	56,9	57,9
NH_4Cl_2	30,3	32,0	33,3	34,2	34,8
$NH_4(NO_3)_2$	28,2	30,3	31,7	32,8	33,5
NH_4SO_4	22,6	25,0	27,2	29,2	31,2
$(NH_4)_2CrO_4$	20,4	22,7	24,8	26,8	28,6
$K_2H_2 2(SO_4)$	63,6	70,5	78,3	87,4	97,7
$K_2Cr_2O_7$	24,2	25,8	27,4	28,8	30,1
$K_2H_2(C_2O_4)_2$	11,1	13,5	15,7	17,8	19,7
$K_2H_2(CO_3)_2$	22,9	24,6	26,1	27,6	28,7
$Na_2H_2(C_2O_4)_2$	16,3	18,1	19,8	21,4	22,9
$(NH_4)_2H_2 2(SO_4)_2$	65,2	73,7	79,2	87,7	98,1
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	21,4	23,7	25,8	27,8	29,6
$(NH_4)_2H_2 2(CO_3)_2$	22,4	24,2	25,9	27,4	28,9

Beibl. 14, 529) nach der elektrometrischen Methode von Fuchs geben für Lösungen von $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $NaCl$ durchschnittlich um 1 Proc. grössere Werthe als die von F. Kohlrausch gefundenen. — S. auch Beobachtungen von Sulzberger (Dissertation, Zürich 1889; Beibl. 14, 998), bei denen ein einerseits zur Erde abgeleiteter Condensator durch ein Element mittelst eines Hipp'schen Hammers mit Secundenpendel unter Einschaltung von zwei mit einem Capillarrohr verbundenen Bechergläsern mit Lösung von $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ während einer bestimmten Zeit geladen und dann durch ein Spiegelgalvanometer entladen wird. Die Resultate stimmen mit denen von F. Kohlrausch.

¹⁾ Für sehr verdünnte Lösungen. R. Lenz, Mém. de l'Acad. de St. Petersb. [5] 26, Nr. 3, p. 1, 1878; Beibl. 2, 710.

Nach der Methode von Horsford fand ferner R. Lenz¹⁾ bei 738 gleichem Aequivalentgehalt ($\frac{1}{8}$ Aequivalent etwa auf 1 Liter) für die Salze K_2Cl_2 u. s. f. die relativen Producte der Widerstände r mit den Dichtigkeiten d bei 18°, wie folgt. Die Salze waren zum Theil nicht absolut rein:

	K_2	Na_2	$(NH_4)_2$	Ca	Zn	Ba
Cl_2	32,20	40,01	32,29	—	49,95	43,65
J_2	31,80	42,50	31,94	47,87	50,01	39,45
Br_2	30,99	41,27	30,90	47,07	50,18	38,57
CN_2	31,74	—	—	—	—	—

Um diese Werthe auf die von F. Kohlrausch²⁾ gebrauchten Maasse der Leitfähigkeiten ($Hg = 10^8$) überzuführen, sind sie in den Reductions-factor 15 200 zu dividiren.

Für diese sehr verdünnten Lösungen von höchstens 3,7 bis 2,6 Proc. Salzgehalt kann man, nach Lenz, abweichend von der für concentrirtere Lösungen geltenden Formel von Kohlrausch, das Leitvermögen durch die Formel $a(1 + bp^n)$ darstellen, wo für die chlor- und salpetersauren Verbindungen b negativ und $n = 0,5$, für die Schwefelsäure und ihre Salze $n = -0,2$, für $(NH_4)_2SO_4$ $n = -0,3$, für die übrigen Salze b negativ, $n = 0,1$ ist. b ist für

H_2Cl_2	H_2SO_4	$H_2(NO_3)_2$	K_2Cl_2	Na_2Cl_2	$(NH_4)_2Cl_2$
$b = 0,245$	0,654	0,276	0,293	0,475	0,336

Die Lösungen der Salze des Kalis, Natrons, Ammons haben unabhängig von dem negativen Bestandtheil bei $\frac{1}{64}$ Aequivalentgehalt unter sich nahezu je fast gleiches Leitvermögen. (Bei stärkerem Salzgehalt gehen sie weiter aus einander.) Dieselben verhalten sich für die Salze von K, Na, NH_4 wie 100:85,4:98,1. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, bei grosser Verdünnung auch Schwefelsäure, Chromsäure, Kali und Natron haben nahe gleiche Leitfähigkeit; Oxalsäure weicht davon ab; ebenso leiten fast gleich $K_2Cr_2O_7$ und $KHCO_3$, sowie die neutralen und sauren chromsauren Salze des Kalis und Ammons, das neutrale und saure kohlen-saure Kali. Die sauren schwefelsauren Salze des Kalis und Ammons sind partiell dissociirt, indess nicht völlig, da die Leitfähigkeit ihrer Lösungen kleiner ist, als der Summe der Leitfähigkeiten des Neutral-salzes und der Säure entspricht. Auch scheint innerhalb gewisser Grenzen die Leitfähigkeit bei gleichem Gehalt an Salz-molecülen dem Aequivalentgewicht des negativen Ions umgekehrt proportional zu sein.

¹⁾ R. Lenz, Bullet. de St. Petersb. 10, 299, 1876; Pogg. Ann. 160, 425, 1877. Die sauren schwefelsauren Salze sind in den Lösungen zersetzt. G. W. — ²⁾ Vergl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 35, 1879.

Bestimmungen von Klein¹⁾.

- 739 Die molekularen Leitvermögen von $\frac{1}{2}\text{MnSO}_4$, $\frac{1}{2}\text{FeSO}_4$ und $\frac{1}{2}\text{NiSO}_4$ sind nahe gleich. Sie lassen sich durch die Formel $10^8 k = 339,24 m - 111,0 m^2 + 15,05 m^3$ ausdrücken, wo m der Moleculargehalt ist.

Bestimmungen von Grotrian und Wershofen.

- 740 Für Cadmium- und Quecksilbersalze nach der Methode von F. Kohlrausch. m ist die Anzahl der Molecüle des Salzes in der Lösung, k_{18} die Leitfähigkeit und $\Delta k/k_{18}$ der Temperaturcoefficient. In abgerundeten Zahlen ergibt sich nach Grotrian²⁾ ($\text{Hg} = 1$).

 $\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$:

m	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	1,5	2	2,5	3
$10^8 k_{18}$	47,4	77,0	102	124	143	206	244	266	276	279
$10^4 \Delta k/k_{18}$	224	222	221	220	219	217	217	219	225	233
m	3,5	4	5	6	7	8	9			
$10^8 k_{18}$	277	270	247	220	192	163	134			
$10^4 \Delta k/k_{18}$	239	246	262	280	301	325	351			

 $\frac{1}{2}\text{CdBr}_2$:

m	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	1,5	2	2,5	3
$10^8 k_{18}$	40,4	65,4	86,0	103	117	168	203	229	246	253
$10^4 \Delta k/k_{18}$	231	229	226	225	226	235	237	242	250	259
m	3,5	4	4,5							
$10^8 k_{18}$	254	252	248							
$10^4 \Delta k/k_{18}$	267	274	281							

 $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$:

m	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
$10^8 k_{18}$	27,8	43,7	58,8	72,5	84,9	142	188	225	253	273	286
$10^4 \Delta k/k_{18}$	278	266	259	255	251	241	240	242	247	251	256

 K_2CdJ_4 :

m	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	1,5	2
$10^8 k_{18}$	104	188	268	342	415	758	1070	1341
$10^4 \Delta k/k_{18}$	230	226	225	222	217	213	215	197

 $\frac{1}{2}\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:

m	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	1,5	2	2,5	3
$10^8 k_{18}$	73,2	135	193	247	297	504	651	765	836	877
$10^4 \Delta k/k_{18}$	226	224	223	222	221	214	213	212	213	213
m	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5			
$10^8 k_{18}$	893	886	868	839	799	755	705			
$10^4 \Delta k/k_{18}$	215	218	222	229	236	244	252			

¹⁾ Klein, Wied. Ann. 27, 151, 1886. — ²⁾ Grotrian, Wied. Ann. 18, 177, 1883.

$\frac{1}{2} \text{CdSO}_4$:										
m	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	1,5	2	2,5	3
$10^8 k_{18}$	39,9	67,1	91,4	114	135	221	284	331	368	394
$10^4 \Delta k / k_{18}$	210	208	207	206	206	206	208	210	215	221
m	3,5	4	4,5	5						
$10^8 k_{18}$	409	411	405	395						
$10^4 \Delta k / k_{18}$	228	236	244	253						

Die Leitvermögen steigen also bei Chlorcadmium, salpetersaurem und schwefelsaurem Cadmium erst schnell, dann langsamer bis zu einem Maximum und nehmen darauf langsam ab. Bei Bromcadmium und Jodcadmium, namentlich bei Kaliumcadmiumjodid steigt die Leitfähigkeit schneller und das Maximum wird nicht erreicht. Die Temperaturcoefficienten sind um so grösser, je kleiner das Leitvermögen ist.

Die molecularen Leitvermögen der verschieden concentrirten Lösungen sind sehr verschieden; sie sind um so grösser, je schwächer die Concentration ist, was nach Grotrian wohl daran liegt, dass sich bei grösseren Concentrationen Gruppen von Molecülen vereinen, welche bei grösseren Verdünnungen zerfallen. Dahin deuten auch die Verhältnisse der Wanderungen der Ionen, wobei sich ebenfalls nach Hittorf die Ueberführungszahlen des Anions mit der Verdünnung ganz bedeutend vergrössern.

Das moleculare Leitvermögen von $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CdJ}_4$ ist bei 26° nahe dasselbe, wie die Summe derjenigen seiner Componenten.

Die Maxima der Leitfähigkeiten $10^8 k_{18}$ fallen auf die folgenden Procentgehalte und sind:

	CdCl_2	CdBr_2	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	CdSO_4
Proc.	21,6	34,4	31,4	28,6
$10^8 k_{18}$	278	257	893	405 ¹⁾

Die Leitfähigkeiten der Lösungen einiger Quecksilbersalze sind: 741

HgCl_2 :	1000 m	17,0	75,4	392	HgBr_2 :	12,4	23,6
	$10^8 k_{18}$	0,41	1,06	3,91		0,15	0,24
	$10^4 \Delta k / k_{18}$	440	372	249		380	320

Wershofen²⁾ findet im Anschluss an diese Bestimmungen für 742 Cadmiumsalze nach der Methode von F. Kohlrausch:

¹⁾ Siehe auch Lenz, w. u. (alkoholische Lösungen); Mém. de St. Petersb. [7] 30, 1882; Beibl. 7, 399. — ²⁾ Wershofen, Dissertation. Tübingen 1890. Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 481; Beibl. 14, 999. Die Werthe für $m = 0,1$ und 1 s. Grotrian, §. 739, Wied. Ann. 18, 173, 1883.

$\frac{1}{2} \text{CdCl}_2$:							Grotrian	
m	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,1
$10^8 \cdot k_{18}$	0,979	1,874	4,225	7,730	13,94	27,24	46,81	47,40
$10^8 \cdot k_{18}/m$	979	937	845	773	697	584	468	474
$\frac{1}{2} \text{CdBr}_2$:								
m	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	
$10^8 \cdot k_{18}$	0,962	1,840	4,02	7,09	12,29	24,29	40,4	
$10^8 \cdot k_{18}/m$	962	920	804	709	615	486	404	
$\frac{1}{2} \text{CdJ}_2$:								
m	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	
$10^8 \cdot k_{18}$	0,916	1,718	3,585	6,09	9,96	18,86	27,8	
$10^8 \cdot k_{18}/m$	916	859	717	609	498	367	278	
KJ:								
m	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	
$10^8 \cdot k_{18}$	1,208	2,394	5,90	11,61	22,8	55,1	107	
$10^8 \cdot k_{18}/m$	1208	1197	1180	1161	1140	1102	1070	
$\frac{1}{2} \text{Cd(NO}_3)_2$:								
m	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	
$10^8 \cdot k_{18}$	1,013	1,982	4,66	8,84	17,80	40,0	73,2	
$10^8 \cdot k_{18}/m$	1013	991	932	884	859	800	732	
$\frac{1}{2} \text{CdSO}_4$:								
m	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	
$10^8 \cdot k_{18}$	0,895	1,705	3,765	6,67	11,40	22,80	39,9	
$10^8 \cdot k_{18}/m$	895	852	753	667	570	456	399	
$\frac{1}{2} \text{K}_2 \text{CdJ}_4$:								
m	0,0006	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
$10^8 \cdot k_{18}$	1,226	2,005	3,78	8,62	15,65	28,54	57,16	104
$10^8 \cdot k_{18}/m$	2040	2005	1890	1724	1565	1427	1144	1040
$\frac{1}{2} (\text{K}_2 \text{J}_2 + \text{CdJ}_2)$:								
m	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	
$10^8 \cdot k_{18}$	2,119	4,112	9,485	17,70	32,76	73,46	134,8	
$10^8 \cdot k_{18}/m$	2119	2056	1897	1770	1638	1469	1348	

Für noch weitere Verdünnungen sind die mit 10^3 multiplicirten specifischen molecularen Leitvermögen:

$10^5 m$	1	10	20	60	100	1000	10 000	100 000
$\frac{1}{2} \text{CdCl}_2$	1087	1047	1027	995	960	773	468	206
$\frac{1}{2} \text{CdBr}_2$	1123	1070	1044	989	955	709	404	168
$\frac{1}{2} \text{CdJ}_2$	1081	1020	991	969	890	609	278	142
$\frac{1}{2} \text{K}_2 \text{CdJ}_4$	2259	2170	2127	2034	2005	1565	1040	758
KJ	1207	1216	1214	1209	1203	1161	1070	968
$\frac{1}{2} \text{KJ} + \frac{1}{2} \text{CdJ}_2$	2288	2236	2205	2178	2119	1770	1348	1110
$\frac{1}{2} \text{Cd(NO}_3)_2$	1094	1067	1054	1026	1009	884	732	504
$\frac{1}{2} \text{CdSO}_4$	1042	994	971	921	890	667	399	221

Die unter $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{J}_2 + \text{CdJ}_2)$ verzeichneten Werthe sind die Summen der Leitfähigkeiten von K_2J_2 und CdJ_2 .

Die Curven des Leitvermögens verlaufen sehr regelmässig, so dass Zersetzungen u. s. f. kaum hervortreten. Die Hälfte der Summe der Leitfähigkeiten für gleiche Molecülgehalte für K_2J_2 und CdJ_2 sind etwas grösser als die Leitfähigkeiten der entsprechenden Lösung des Doppelsalzes $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{J}_2 + \text{CdJ}_2)$. Erst bei äusserster Verdünnung dürften die Curven zusammenfallen.

Die Temperaturcoefficienten $\Delta k/k_{18}$ für CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ und CdSO_4 nehmen im Ganzen mit wachsender Concentration ab; die von CdJ_2 und K_2CdJ_4 verhalten sich gerade umgekehrt; bei CdBr_2 ist er nahe constant und wächst der Coefficient von 20 Proc. von Neuem. Indess sind die Aenderungen nicht bedeutend; die Schwankungen von etwa 0,05 Proc. bis 1 Proc. gehen für CdCl_2 etwa nur von 0,0231 bis 0,0222, für CdJ_2 von 0,0257 bis 0,0274 etc.

Berechnet man die Leitvermögen verdünnter Lösungen nach der Formel von F. Kohlrausch $k_{18} = \lambda m + \lambda' m^2$, so ergeben sich die Constanten bei Berechnung aus den Werthen für die Concentrationen $m = 0,002$ und $0,005$ und für $m = 0,005$ und $0,01$ verschieden; z. B. ist λ in beiden Fällen λ_1 und λ_2 wie folgt:

	$\frac{1}{2} \text{CdCl}_2$	$\frac{1}{2} \text{CdBr}_2$	$\frac{1}{2} \text{CdJ}_2$	$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CdJ}_4$	$\frac{1}{2} \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{1}{2} \text{CdSO}_4$
λ_1	998	997	954	2001	1029	918
λ_2	914	899	825	1883	980	839
$10^8 A$	1122	1169	1133	1117	1084	2336
$10^8 B$	1620	2137	2430	1080	1935	3577

Die Differenzen der Werthe λ_1 und λ_2 betragen bei $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 4,8, bei CdJ_2 13,5 Proc.

Die nach der Formel von F. Kohlrausch $k/m = A - Bm^{1/2}$ berechneten Werthe stimmen mit der Beobachtung gut überein.

Bestimmungen von Vicentini¹⁾.

Nach der Methode von F. Kohlrausch. Die mit 10^7 multiplicirten 743 molecularen Leitfähigkeiten $10^7 k_{18}/m$, wo k_{18} die Leitfähigkeit bei 18° , m die in einem Liter gelöste Gewichtsmenge Salz in Grammen, dividirt durch das elektrische Aequivalent des Salzes ist, sind für $m = 0,001$ für folgende Salze:

	NH_4	K	Ag	$\frac{1}{2}\text{Pb}$	$\frac{1}{2}\text{Sr}$	Na	$\frac{1}{2}\text{Ba}$	$\frac{1}{2}\text{Ca}$
Cl	124	118	—	—	103	102	—	99
NO_3	—	—	101	103	98	—	100	—
$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	—	119	104	—	—	100	—	—

¹⁾ Vicentini, Atti di Torino 20, 26. April 1885; Beibl. 9, 677; auch Riv. scient. industr. 16, 290, 1884; Beibl. 9, 132; Atti del R. Ist. Venet. [6] 2; Beibl. 9, 174.

	$\frac{1}{2}$ Zn	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Cu	$\frac{1}{2}$ Cd	$\frac{1}{6}$ Al ₂	$\frac{1}{2}$ Ni	$\frac{1}{2}$ Fe	$\frac{1}{2}$ Co
Cl	97	94	93	93	85	73	71	—
NO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ SO ₄	92	—	93	87	74	72	76	81

ferner für $\text{Li}(\text{CO}_3)_{\frac{1}{2}}$ gleich 96.

Die Verdünnungen gingen bis etwa $\frac{1}{17000}$. Es ist ersichtlich, dass sowohl der metallische, wie der elektronegative Bestandtheil des Salzes einen Einfluss auf die molecularen Leitfähigkeiten hat, wie schon F. Kohlrausch gefunden. Die moleculare Leitfähigkeit steigt bei wachsender Verdünnung noch über die Verdünnungen $\frac{1}{4000}$ hinaus, wo sie nach Bouty (s. §. 746) schon constant sein sollte. In der That stimmen die Beobachtungen von Vicentini mit denen von F. Kohlrausch im Ganzen gut, weniger mit denen von Bouty überein.

Bei verschiedenen Temperaturen ist die Leitfähigkeit nicht, wie Bouty meint, durch eine Formel $k_t = k_0 (1 + \alpha t)$ darzustellen, sondern es bedarf dazu weiter eines quadratischen Gliedes, so dass $k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$ wird; wo α für die verschiedenen Salze nahe den gleichen Werth hat, etwa 0,0300. Mit der Verdünnung steigt für 18° die mittlere Aenderung der Leitfähigkeit ein wenig, so z. B. steigt bei FeSO_4 für die Anzahl $m = 0,0016$ bis 0,0009 Mol. im Liter α von 0,0270 bis 0,0296. — Der Werth β ist im Allgemeinen grösser, als für andere, durch die analoge Formel dargestellten physikalischen Beziehungen.

Bestimmungen von Sack¹⁾

744 für sehr verdünnte Kupfervitriollösungen bei zu hohen Temperaturen.

Mittelst der Methode von F. Kohlrausch und dessen Widerstandsgefässen (s. Fig. 189), die indess oben zugeschmolzen waren, um die Lösungen bei höherem Drucke auf höhere Temperaturen ohne Sieden zu erhitzen. Die Leitungsdrähte waren oben in die Gefässe eingeschmolzen. Danach sind die mit 10^{-18} zu multiplicirenden Leitvermögen k_{18} bei 18° ($\text{Hg} = 1$) und die auf dieselben gleich Eins zu beziehenden bei höheren Temperaturen für die Gehalte p in Grammen des wasserfreien Salzes in 100 g Lösung:

$t =$	18°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$\left. \begin{array}{l} p = 0,321 \\ k_{18} = 19,6 \end{array} \right\} \dots$	1,000	1,050	1,256	1,469	1,666	1,841	1,982	2,047
$\left. \begin{array}{l} p = 0,5 \\ k_{18} = 26,3 \end{array} \right\} \dots$	1,000	1,045	1,258	1,467	1,663	1,827	1,954	2,030
$\left. \begin{array}{l} p = 0,642 \\ k_{18} = 32,4 \end{array} \right\} \dots$	1,000	1,042	1,252	1,456	1,645	1,804	1,916	2,003

¹⁾ Sack, Wied. Ann. 40, 212, 1891.

$t =$	90°	94°	95°	96°	100°	110°	120°
$p = 0,321$ $k_{18} = 19,6$ }	2,094	2,105	2,104	2,103	2,097	2,057	1,989
$p = 0,5$ $k_{18} = 26,3$ }	2,059	2,064	2,064	2,063	2,057	2,019	
$p = 0,642$ $k_{18} = 32,4$ }	2,028	2,038	2,038	2,039	2,034	2,010	

Alle diese Lösungen besitzen also Maxima der Leitfähigkeit bez. bei 94, 95 und 96°.

Bestimmungen von Bouty.

Eine grosse Anzahl systematisch durchgeführter Bestimmungen ist 745 von Bouty ausgeführt worden, von denen wir einige schon im Zusammenhang mit anderen analogen Messungen (§. 718 und 719) erwähnt haben¹⁾. Bei denselben diente die Methode von Fuchs. Sechs Gläser (Fig. 208, a. f. S.) 1 bis 6 sind durch Heber verbunden, 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 durch weite und kurze S, 2 und 3, 4 und 5 durch je 1 m lange capillare Heber *a*, *b*. Die Gläser 1 und 6 enthalten amalgamirte Zinkelektroden. Alle Gläser und kurzen Heber sind mit der gleichen Zinkvitriollösung gefüllt, mit Ausnahme der Heber (2, 3) und (4, 5), welche ebenso wie die ihre Enden enthaltenden Thoncylinder mit zwei Lösungen *A* und *B* gefüllt sind. Alles ist durch Ebonitplatten isolirt. Durch die Elektroden *E* und *E'* in 1 und 6 wird ein Strom geleitet. Neben den Thoncylindern sind in die Gläser 2 und 3 oder auch in die Gläser 4 und 5 besondere secundäre Elektroden eingesetzt, in deren Schliessungskreis ein Lippmann'sches Elektrometer und eine veränderliche elektromotorische Kraft eingefügt werden.

¹⁾ Bouty, Ann. de Chim. et de Phys. [6] 3, 433; Compt. rend. 140, 362, 1884; Beibl. 9, 174, 1885; auch Journ. de Phys. [2] 3, 325, 1884, sehr verdünnte Salzlösungen. — Compt. rend. 102, 1097, 1886; Beibl. 10, 502 (KCl); Compt. rend. 102, 1372, 1886; Beibl. 10, 625, Gesetz der Leitfähigkeit der Salzlösungen bei mittlerer Concentration $r_t = r_0/(1 + \alpha t)$, wo $\alpha = 0,0333$ und $r_0 = (1 + km^{1/3}) \text{ const.}$ — Compt. rend. 103, 39, 1886; Beibl. 10, 773. Leitfähigkeit von Gemischen. — Compt. rend. 104, 1611; Beibl. 11, 649. Leitfähigkeit anomaler Salze, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 . — Compt. rend. 104, 1699; Beibl. 11, 550. Gemische normaler und anomaler Salze. — Compt. rend. 106, 1039, 1887; Beibl. 12, 63, HKSO_4 . — Compt. rend. 106, 595, 1888; Beibl. 12, 489, rauchende HNO_3 . — Compt. rend. 106, 654, 1888; Beibl. 12, 490, concentrirte HNO_3 . — Ann. de Chim. et de Phys. [6] 14, 36, 73, 1888; Beibl. 12, 590. Leitfähigkeit von Salzlösungen und Säuren von mittlerer Concentration, Zusammenfassung der Resultate. — Compt. rend. 108, 393, 1889; Beibl. 13, 524 (H_2SO_4).

Die sekundären Elektroden sind aus einer mit der Zinkvitriollösung gefüllten, dreifach tubulierten Woulf'schen Flasche (Fig. 209) gebildet, in deren einen Tubulus wiederum amalgamirte Zinkplatten eingesetzt sind. In den zweiten ist ein nach unten gebogenes Gasentwickelungsrohr

Fig. 208.

eingefügt, welches ebenfalls mit der Zinkvitriollösung gefüllt ist; in den dritten ein verticaler, verschiebbarer Glasstab, um die völlige Füllung des

Fig. 209.

Glasrohres mit der Lösung zu ermöglichen. Die Grösse der Zinkfläche verhindert jede Polarisation.

Zur Herstellung der veränderlichen elektromotorischen Kraft wird ein Daniell'sches Element durch einen besonderen Rheostaten in sich geschlossen. Er besteht aus zwei Kästen von je 10 000 Ohm Widerstand. Von den Enden des einen Kastens wird die Leitung zu der Elektrometerschliessung vermittelt.

Durch Einstellung des Rheostaten wird der Ausschlag in demselben auf Null gebracht.

Indem nach einander der sekundäre Kreis zwischen die Enden des Hebers (2, 3) und des Hebers (4, 5) gebracht wird, können die Potentialdifferenzen, d. h. die Widerstände der Flüssigkeiten, in ihnen mit einander verglichen werden.

Da der Widerstand des Hauptkreises meist grösser als 100 000 Ohms ist, so ist die Erwärmung durch den Strom von 1 Daniell ganz unmerklich.

Aus den Versuchen ¹⁾ folgt:

A. Leitfähigkeit von Chlorkaliumlösungen. Es sei r_0 der Widerstand der Lösungen bei einem Gehalte an m Aequivalenten des Salzes in 1 Liter. Man kann dann aus dem Widerstand r_t bei der Temperatur t zwischen 0 und 30° mit hinlänglicher Genauigkeit r_0 nach der Formel $r_0 = r_t(1 + \alpha t)$ berechnen.

Als Normallösung bezeichnet Bouty eine Lösung von 1 Molecül (Aequivalent) (74,59 g) Chlorkalium in 1 Liter. Er findet den specifischen Widerstand derselben gleich 15,415 Ohm. Um die Widerstände r_0 auf diesen Werth als Einheit zu reduciren, sind sie mit 15,415 zu dividiren; sollen sie auf den Gehalt an einem Molecül berechnet werden, müssen sie mit der Anzahl gelöster Molecüle multiplicirt werden. Man erhält dann für $m=1$ den molecularen Widerstand $\varrho_0 = r_0 \cdot m / 15,415$, wobei vorausgesetzt wird, dass sich der betreffende Werth bei grösseren Verdünnungen bei verschiedenen Zahlen m nicht ändert. So ergeben sich für verschiedene Moleculargehalte m die Werthe r_0 und ϱ_0 , sowie der Temperaturcoëfficient:

m	3	2	1	0,5	0,2	0,1	0,01	0,001
r_0	5,172	7,785	15,415	30,49	72,23	141,0	1325	12697
ϱ_0	1,007	1,010	1,000	0,989	0,937	0,915	0,860	0,824
$10^4 \alpha$	230	259	291	302	326	327	333	333

Bis zu $m = 0,5$ hinab bleibt also ϱ_0 nahe constant und fällt dann, α steigt erst und bleibt dann nahe constant.

B. Normale und anomale Salze. Bei einer Reihe von Salzen, 746 sogenannten „normalen“ Salzen, ist das äquivalente Leitvermögen ihrer sehr verdünnten Lösungen das gleiche.

Danach müsste ihr specifisches Leitvermögen für den Gehalt an einer Gewichtseinheit dem Aequivalentgewicht umgekehrt, ihr specifischer Widerstand r dem Aequivalentgewicht γ direct proportional sein, also $r = \text{Const. } \gamma$.

Werden die beobachteten Werthe r der specifischen Widerstände für $1/4000$ Verdünnung mit den Aequivalentgewichten γ der Salze zusammengestellt, wobei beide für eine Lösung von KCl gleich 1000 gesetzt sind, so ergeben sie sich für eine Reihe anderer Salze:

	KCl ²⁾	NH ₄ NO ₃	$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	$\frac{1}{2}$ AgSO ₄	$\frac{1}{2}$ Pb(NO ₃) ₂	AgNO ₃
r	1000	1,133	1,182	1,981	2,212	2,149
γ	1000	1,074	1,169	2,094	2,221	2,281
	$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	KFl	$\frac{1}{2}$ (MnCl ₂ + 4 aq.)	$\frac{1}{2}$ (MgCl ₂ + 6 aq.)	$\frac{1}{2}$ (BaCl ₂ + 2 aq.)	
r	0,880	0,942	1,567	1,402	1,558	
γ	0,745	0,778	1,329	1,362	1,638	

¹⁾ Die Zahlenwerthe von Bouty weichen bei richtiger Berechnung nicht mehr von F. Kohlrausch ab, als etwa ein Luftgehalt der Lösungen und ein geringer Temperaturunterschied bringen kann. (F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 219, 1885.) — ²⁾ Die Zahlen $1/1000$, $1/2000$ bezeichnen die Concentration der betreffenden Lösungen, welche von der der übrigen ($1/4000$) abweicht. Die Formeln sind Molecularformeln, also ein Aequivalent Bleinitrat $\frac{1}{2}$ Pb(NO₃)₂ u. s. f.

	$\frac{1}{2}[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{ aq.}]$	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\frac{1}{2}\text{CuNO}_3 + 6 \text{ aq.}$					
r	1,998	2,324	2,251					
γ	1,718	1,919	1,983					
	$\frac{1}{2}[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{ aq.}]$	$\frac{1}{2}[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{ aq.}]$	$\frac{1}{2}(\text{BaS}_2\text{O}_8 + 4 \text{ aq.})$	$(\text{UONO}_2) + 5 \text{ aq.}$				
r	2,345 ($\frac{1}{2000}$)	2,559 ($\frac{1}{2000}$)	2,477 ($\frac{1}{2000}$)	3,636				
γ	2,000	2,081	2,483	3,262				
	$\frac{1}{2}(\text{MgSO}_4 + 7 \text{ aq.})$	$\frac{1}{2}(\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.})$	$\frac{1}{2}(\text{FeSO}_4 + 7 \text{ aq.})$					
r	2,063	2,194	2,500					
γ	1,651	1,674	1,866					
	$\frac{1}{2}(\text{NiSO}_4 + 7 \text{ aq.})$	$\frac{1}{2}(\text{CoSO}_4 + 7 \text{ aq.})$	$\frac{1}{2}(\text{ZnSO}_4 + 7 \text{ aq.})$					
r	2,492	2,447	2,358					
γ	1,881	1,886	1,932					
	LiCl	NaCl	$\frac{1}{2}\text{CaSO}_4$	NaNO_3	NaClO_3	$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{1}{2}\text{CaJ}_2$	$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$
r	0,824	1,079	1,348	1,435	1,900	2,486	2,567*	2,559
γ	0,570	0,785	0,913	1,141	1,429	1,758	1,973	2,161
	$\frac{1}{2}(\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{aq.})$	$\frac{1}{2}[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{ aq.}]$	$\frac{1}{2}(\text{SrCl}_2 + 6 \text{ aq.})$	$\text{NaJ} + 2 \text{ aq.}$				
r	1,165	2,075 ($\frac{1}{1000}$)	2,084 ($\frac{1}{1000}$)	2,887				
γ	0,859	1,584	1,789	2,255				

747 Während bei den erstgenannten sechs Salzen im Allgemeinen obige Beziehung bestätigt wird, treten bei den späteren bedeutende Abweichungen ein, so z. B. auch beim salpetersauren Natron ¹⁾. Diese Salze sind anomal ¹⁾.

Unter anderen Verbindungen bezeichnet Bouty als normal: $\text{PtCl}_4 + 5 \text{ aq.}$, AuCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KCrO_4 , Kaliumeisencyanür, Rhodankalium, Magnesiumplatincyranür, Quecksilberchlorid-Chlorkalium, Brechweinstein, Roseokobaltchlorür, chlorwasserstoffsäures Methylamin, neutrales bernsteinsaures Ammon, ameisensaures Kali, neutrales oxalsaures Kali, neutrales und saures weinsteinsaures Kali, ferner die neutralen (dreibasischen) Phosphate der Alkalien, wenn man sie als bestehend aus 1 Aeq. Metall und dem damit verbundenen negativen Radical ansieht.

Von den Säuren und Basen leiten die Lösungen derjenigen nicht, welche sich mit Wasser nicht verbinden, die mit Wasser verbundenen verhalten sich wie die Salze.

So leitet Borsäure äusserst schlecht ²⁾.

Essigsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure leiten bei grosser Concentration schlecht; ihr

¹⁾ Aus den Versuchen von F. Kohlrausch (§. 732) und Vicentini (§. 743) geht hervor, dass dieselbe Beziehung schon für die als normal bezeichneten Salze nicht genau stimmt, z. B. bei CaCl_2 und umgekehrt bei $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. — ²⁾ Nach Bock (Wied. Ann. 30, 631, 1887) ist das spezifische Leitvermögen von Borsäurelösungen und ihr Temperaturcoefficient:

Mol.	877	936	1410	1772
$10^{12} k_{18}$	483	1322	2246	3217
$10^4 \alpha$	231	143	119.	75

Schwefelkaliumlösungen sind je nach der Temperatur und Verdünnung mehr oder weniger zersetzt. Je mehr Schwefelwasserstoff zu Kali- oder Natronlösung gesetzt wird, desto mehr nimmt die Leitfähigkeit ab.

Leitfähigkeit ändert sich mit der Verdünnung enorm, vielleicht auch durch partielle Verbindung mit Wasser.

Glasige arsenige Säure ($1/1000$) ändert die Leitfähigkeit des destillierten Wassers nicht; schweflige Säure liefert mit Wasser instabile Verbindungen; die Leitfähigkeit ihrer bei 20° hergestellten concentrirten schwefelsäurefreien Lösung leitet normal. Die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur ist fünfmal kleiner als für Normalsalze, indem die Vergrößerung des Widerstandes in Folge der Temperaturerniedrigung durch die Bildung von mehr leitendem Hydrat durch die Temperaturerniedrigung zum Theil compensirt wird.

Anomal sind: Aethylsulfonsaures Kali, Cyansilberkalium, Natrium- 748
platinchlorid; ferner die sauren Phosphate der Alkalien, essigsäures Natron, chlorwasserstoffsäures Morphin und Strychnin, ameisensäures Ammon, essigsäures Kupfer und Zink, neutrales citronensäures Natron und Ammon, benzoësaures und salicylsaures Ammon, bei welchen die Widerstände r gegenüber den Werthen γ zu gross sind.

Auch die Lösungen der Basen sind anomal mit Ausnahme von TiOH . Das Verhältniss r/γ ist bei ihnen verschieden:

	Lithion	Kalk	Natron	Kali	Baryt	Thalliumoxydul
r/γ	0,641	0,702	0,650	0,591	0,598	1,000

Viele andere Verbindungen, Doppelsalze, saure Salze, chlorochromsaures Kali, Zinnchlorür und Zinnchlorid, Eisenchlorid, sind in den Lösungen zersetzt.

Mit der Temperaturerhöhung ändert sich nach Bouty die Leit- 749
fähigkeit der Lösungen normaler Salze in gleichem Verhältnisse zwischen 2° und 44° , und wird durch die Formel (bei der Concentration $1/200$ bis $1/4000$)

$$\lambda_t = \lambda \cdot (1 + \alpha t)$$

dargestellt, wo α für die untersuchten Salze (KCl , NH_4Cl , K_2SO_4 , KCrO_2 , KNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.}$) von 0,0332 bis 0,0338 schwankt, was indess mit den früheren Angaben nicht stimmt, da die Coëfficienten bei den verschiedenen Salzen verschieden sind.

Hiernach würde die elektrische Leitfähigkeit einer sehr verdünnten Salzlösung und die innere Reibung des Wassers sich in nahezu gleichem Verhältnisse mit der Temperatur ändern, da nach Poiseuille die Quantität des bei derselben Temperatur durch eine Capillarröhre fliessenden Wassers durch die Formel $W_t = W_0 (1 + 0,003\,679\,3\,t + 0,000\,209\,936\,t^2)$ ausgedrückt wird.

Ist m die Zahl der Grammäquivalente pro Liter in der Lösung, 750
so lässt sich nach Bouty der Widerstand pro Cubikcentimeter der Lösung in Ohms durch die Formel

$$1/m \cdot A \cdot (1 + Km^{1/3}) (1 + \alpha t + \beta t^2)^{-1}$$

darstellen, wo A , K , α , β Constante sind; $m^{1/3}$ der mittlere Molecularabstand ist. Der Ausdruck $(1 + Km^{1/3})$ rührt schon von F. Kohlrausch her (vgl. §. 733).

Für normale Salze ist $A = 12,332$, $\alpha = 0,003\,333$, β nahe Null, K eine von der Natur des Salzes abhängige Constante; für anomale Salze ändern sich A , α , β von Salz zu Salz.

Für Schwefelsäure (40 g SO_3 pro Liter) ist die Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur proportional $(1 + 0,0198t - 0,00075t^2)^{-1}$. Bei verschiedenen verdünnten Lösungen wird in obiger Formel $K = 1,661$, $A = 3,157$ Ohm. Mit wachsender Verdünnung nähert sich α der Grenze 0,02108, β der Null. Sodann ist für

Salpetersäure . .	$K = 0,3483$	$A = 3,289$ Ohm	$\alpha = 0,002\,242$
Salzsäure . . .	$K = 0,3483$	$A = 3,322$ Ohm	$\alpha = 0,002\,335$

Die Werthe K sind also gleich.

Ferner ist α bei Concentrationen von $1/200$ bis $1/1000$:

	HCl	HNO_3	HClO_3	CrO_3	Oxalsäure	Pikrinsäure
0—20°	0,0240	0,0231	0,0224	0,0214	0,0224	—
0—50°	0,0229	0,0232	0,0208	0,0208	0,0211	0,0202
	Benzoësäure		Citronensäure		Weinsäure	
0—20°	0,0306		0,0309		0,0297	
0—50°	0,0277		0,0300		0,0286	

Mit wachsender Temperatur nimmt also α , ausser bei der Salpetersäure, etwas ab.

Wird der Grenzwiderstand der Schwefelsäure bei der grössten Verdünnung je bei den verschiedenen Temperaturen gleich Eins gesetzt, so sind die entsprechenden Widerstände für

	0°	16°	32°
Salpetersäure . .	1,042	1,026	1,017
Salzsäure . . .	1,053	1,025	1,009

Bei Vergleichung mit Normalsalzen hängen die Resultate wesentlich von der Temperatur ab. So ist der Grenzwiderstand der Schwefelsäure bei 0° 3,906, bei 16° 3,406, bei 32° 3,165mal kleiner als der eines Normalsalzes.

Für die Basen ist α in den verdünnten Lösungen:

	Kali	Natron	Baryt	Kalk
0—20°	0,0274	0,0290	0,0302	0,0304
0—50°	0,0274	0,0285	0,0290	0,0271 ¹⁾

Bestimmungen von Boguski für Untersalpetersäure.

751 Untersalpetersäure, N_2O_4 , leitet sehr schlecht. Zwischen zwei platinirten Elektroden im Abstände von 0,3 bis 5 cm in einem geschlossenen

¹⁾ Bouty, Compt. rend. 102, 1097, 1372; Journ. de Phys. [2] 6, 12, 1887; Beibl. 10, 625; Compt. rend. 104, 1611, 1887; Beibl. 11, 649.

Glasrohre mit $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{1000}$ Wasser gemischt (wobei sich aber Salpetersäure bildet) ist der Widerstand Millionen von Ohms für eine Säule von 1 qcm Querschnitt und 1 m Länge¹⁾. Beim Erwärmen von 0° an nimmt plötzlich etwa in der Zeit einer Minute der Widerstand um etwa $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{1000}$ ab; bei weiterer Erwärmung nimmt der Widerstand regelmässig zu, namentlich zwischen 0 und 17°. Ueber 70° leitet die Säure fast gar nicht. Der plötzliche Sprung wird auf eine Dissociation von N_2O_4 in $2NO_2$ zurückgeführt.

Eine grosse Anzahl von Bestimmungen, namentlich für Lösungen von grosser Verdünnung und organische Säuren und Salze, ist insbesondere für das Studium der Dissociationstheorie von Ostwald, Arrhenius und Walden ausgeführt worden.

Bestimmungen von Ostwald²⁾.

I. Nach der §. 488 erwähnten Compensationsmethode. Die Leitfähigkeit des Wassers ist abgezogen. Die Temperatur ist 23,8°. Die Widerstandsgefässe, theils für besser leitende Flüssigkeiten nach F. Kohlrausch, theils für schlechter leitende nach Arrhenius, standen mit dem zur Verdünnung erforderlichen Wasser in einem Thermostaten.

Im Folgenden bezeichnet v die Zahl der Liter Wasser, in welchen ein in Grammen ausgedrücktes Molecül des betreffenden Stoffes gelöst ist. Daneben steht unter den Namen der einzelnen Substanzen ihr moleculares Leitvermögen μ , berechnet durch Division der Zahl der Molecüle des gelösten Körpers in das specifische Leitvermögen, welches auf das des Quecksilbers gleich 10^8 bezogen ist.

v	HCl	HBr	HJ	HNO ₃	HClO ₃	HClO ₄
32	367,3	366,9	366,4	363,2	355,4	361,2
256	389,6	389,9	388,3	383,0	377,0	384,8
1024	401,3	403,0	400,7	390,8	384,8	395,5

v	Methyl- schwefels.	Aethyl- schwefels.	Propyl- schwefels.	Isobutyl- schwefels.	Benzol- sulfos.
32	345	340,9	333,8	328,4	326,0
256	362,8	359,3	352,1	347,9	353,3
1024	368,1	367,4	359,9	359,8	358,6

v	m-Nitrobenzol- sulfosäure	Pikrin- säure	Naphtalin- sulfosäure	Pseudocumol- sulfosäure
32	326,0	317,6	318,9	319,5
256	346,7	350,5	341,5	342,5
1024	355,6	360,5	351,7	352,6

Danach steigen die molecularen Leitfähigkeiten bei wachsender Verdünnung erst schneller, dann langsamer bis zu einem Maximum an.

¹⁾ Boguski, Compt. rend. 109, 804, 1886; Beibl. 14, 128. — ²⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 74, 97, 1887; Beibl. 11, 651.

Die letzten Werthe für $v = 1024$ nähern sich bereits dem Maximum, da sie sich bei weiterer Verdünnung nicht mehr sehr bedeutend ändern. Dieselben sind für die ersten sechs Säuren nahe gleich, weichen aber für die folgenden um mehr als 12 Proc unter einander ab.

753 II. Die für eine Reihe anderer organischer Säuren erhaltenen endgültigen Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten. Sie gelten für 25°C . Der Werth μ_{∞} in denselben ist das moleculare Leitungsvermögen bei unendlicher Verdünnung. Dasselbe ist auf einem indirecten Wege berechnet, ebenso wie der Werth $K = 1000 \mu_{\infty} (\mu_v - \mu_{\infty}) v / \mu_v^2$, wo μ_v das moleculare Leitungsvermögen für die Verdünnung v ist ¹⁾. Wir werden erst im zweiten Bande diese Werthe weiter besprechen ²⁾.

Die Reinheit der benutzten Präparate wurde theils durch Analyse geprüft, theils auch nach der Erfahrung, dass, je reiner die Stoffe dargestellt wurden, sich die Werthe K um so weniger von ihrem Mittel entfernten und bei Untersuchung von Säuregemischen der Werth K (s. w. u.) eine mehr oder weniger schnelle Abnahme mit steigender Verdünnung zeigte. Diese Erfahrung wurde namentlich für die Erkennung isomerer Säuren in einer nach der Analyse scheinbar einfachen Säure verwendet ³⁾. Werden die angewandten platinirten Platinelektroden während der Versuche gelöst, so nimmt ebenfalls K mit der Verdünnung ab, z. B. bei Ameisensäure.

Um den Gang der Erscheinung zu zeigen, führen wir erst einige Reihen etwas vollständiger an.

	v	8	32	128	512	1024	∞
1. Ameisensäure HCOOH	μ	15,22	29,31	55,54	102,1	134,7	376
	$10^4 K$	214	206	200	197	195	214
2. Essigsäure CH_3COOH	μ	4,34	8,65	16,99	32,20	46,00	364
	$10^5 K$	180	182	179	180	177	180
3. Propionsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	μ	3,65	7,36	14,50	28,21	38,73	359
	$10^5 K$	130	134	133	131	128	134
4. Buttersäure $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	μ	3,80	7,70	15,27	29,52	40,62	356
	$10^5 K$	144	149	150	147	144	149

¹⁾ Ostwald, Ueber die Affinitätsgrößen organischer Säuren. Abh. d. math.-phys. Classe d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 1889, Nr. 2, S. 93 bis 241; Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 170, 241, 369, 1889.

²⁾ Bei früheren Versuchen in Riga: a) J. pr. Chem., N. F. 30, 93, 225, 1884; b) 31, 433, 1885; c) 32, 300, 1885; Beibl. 9, 526, 678; 10, 364, war das Wasser etwas ammoniakhaltig, weshalb die Zahlen etwas fehlerhaft ausfielen. Die hier mitgetheilten, mit Leipziger Wasser ausgeführten Bestimmungen für organische Säuren haben diesen kleinen Fehler nicht, weshalb wir nur die letzteren anführen.

Früher hatte Ostwald die Abhängigkeit der molecularen Leitfähigkeit von der Verdünnung v durch eine für alle Säuren geltende empirische Formel $\lg \mu = (v/v_0)^{0,4124}$ dargestellt, wo v_0 die Verdünnung ist, bei der das moleculare Leitvermögen die Hälfte des Maximalwerthes desselben bei unendlicher Verdünnung ist. Danach würden die molecularen Leitvermögen aller Säuren durch Curven von demselben Charakter dargestellt, wo nur die Constante v_0 verschiedene Werthe annimmt. Dasselbe Gesetz sollte für die wässerigen Lösungen der Basen gelten (Ostwald, Journ. pr. Chem. 31, 454, 1885; Beibl. 9, 678).

³⁾ Zelinsky (J. d. russ. phys. chem. Ges. 23, I, 612, 1891; Beibl. 16, 546) findet dies für Gemische von Stereoisomeren nicht bestätigt.

und ferner:	ν	32	128	512	1024	∞	K
5. Isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$	μ	7,5	14,9	28,9	39,9	356	0,00144
6. Valeriansäure, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COOH}$. . .	"	7,9	15,7	30,4	41,9	354	0,00161
7. Capronsäure, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{COOH}$. . .	"	7,4	14,9	29,0	40,3	352	0,00145
8. Monochloressigsäure, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$	"	72,4	127,7	205,8	249,2	362	0,155
9. Dichloressigsäure, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$	"	253,1	317,5	352,2	360,1	361	5,14
10. Trichloressigsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$.	"	323,0	341,0	353,7	356,0	358	—
11. Monobromessigs., $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{COOH}$	"	68,7	122,3	199,2	241,2	362	0,138
12. Cyanessigsäure, $\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{COOH}$.	"	105,3	176,4	260,9	297,3	362	0,370
13. Rhodanessigsäure, $\text{CH}_2(\text{SCN})\text{COOH}$	"	91,4	156,6	239,0	277,8	362	0,265
14. Carbaminthioglycolsäure, $\text{CH}_2(\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$. . .	"	30,5	58,4	106,0	136,8	360	0,0246
15. Senfölessigsäure, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{SN}$. . .	"	1,0	—	—	—	360	0,000024
16. Thiacetsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{COSH}$. . .	"	42,0	79,8	139,1	176,8	365	0,0469
17. Thioglycolsäure, $\text{CH}_2(\text{SH}) \cdot \text{COOH}$	"	29,4	55,9	101,3	132,7	360	0,0225
18. Glycolsäure, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$. .	"	24,8	47,5	88,0	116,7	363	0,0152
19. Methylglycols., $\text{CH}_2(\text{OCH}_3) \cdot \text{COOH}$	"	35,2	65,5	117	151	358	0,0335
20. Aethylglycols., $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$	"	29,5	56,0	103	134	356	0,0234
21. Phenylglycols., $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$	"	51,2	94,2	160,7	202,2	353	0,0756
22. o-Nitrophenylglycolsäure, $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2) \cdot \text{COOH}$. . .	"	—	125,9	204,0	244,6	351	0,158
23. p-Nitrophenylglycolsäure, $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{COOH}$. . .	"	—	125,6	201,1	241,6	351	0,153
24. Diglycolsäure, $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$.	"	—	111,0	189,0	239,6	356	0,11
25. Thiodiglycolsäure, $\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	"	41,9	80,1	145,0	190,0	358	0,048
26. Dithiodiglycolsäure, $\text{S}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	"	49,3	92,9	164,9	215,6	358	0,065
27. Glyoxalsäure, $\text{CHO} \cdot \text{COOH}$. . .	"	41,7	77,8	136	174	361	0,0474
28. Phenylamidoessigsäure, $\text{CH}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$. . .	"	12,3	23,5	46,3	63,5	350	0,00390
29. Hippurs., $\text{CH}_2(\text{NHCO}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$	"	28,2	54,3	99,8	131,1	350	0,0222
30. Acetursäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONHCH}_2 \cdot \text{COOH}$	"	29,2	55,6	101	133	355	0,0230
31. Phtalamidoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{NCH}_2 \cdot \text{COOH}$. . .	"	—	104,2	178,5	220,9	351	0,100
32. Milchsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$	"	23,1	44,5	82,2	109,7	358	0,0138
33. β -Oxypropionsäure, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. . .	"	11,1	21,9	42,3	57,8	358	0,00311
34. Glycerins., $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$	"	29,2	55,8	102	135	357	0,0228
35. Lävulinsäure, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O} \cdot \text{COOH}$. .	"	9,9	19,5	37,9	52,5	352	0,00255
36. β -Jodpropions., $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	"	18,6	35,0	67,3	90,7	358	0,0090
37. Trichlormilchs., $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	"	115,1	187,0	266,0	302,2	356	0,465
38. Trichlorbutters., $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3 \cdot \text{COOH}$	"	288,5	322,8	339,7	343,1	352	10
39. Oxyisobutters., $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	"	20,0	38,9	73,5	99,5	355	0,0106
40. Mononitrocaprons., $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2 \cdot \text{COOH}$	"	—	41,6	76,6	102,5	352	0,0123
41. Binitrocaprons., $\text{C}_6\text{H}_9(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{COOH}$	"	—	90,8	155,2	195,2	350	0,0694
42. Crotonsäure, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	"	8,9	17,8	34,6	47,5	357	0,00204
43. Isocrotons., $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.	"	11,3	21,3	40,4	55,5	357	0,00360
44. Tiglinsäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	"	6,1	12,2	24,0	33,3	355	0,000957

	ν	32	128	512	1024	∞	K
118. o-Cumars., $C_6H_4(OH) \cdot C_2H_2 \cdot COOH$ μ	—	—	34,8	48,2	352	0,00214	
119. Umbells., $C_6H_3(OH)_2 \cdot C_2H_2 \cdot COOH$ "	—	16,9	32,5	44,9	352	0,00188	
120. α -Bromzimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot COOH$ "	—	—	—	—	352	1,44	
121. β -Bromzimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot COOH$ "	—	—	—	—	352	0,093	
122. Phenylpropions., $C_6H_5C_2 \cdot COOH$ "	—	—	—	—	352	0,59	
123. o-Nitrophenylpropionsäure, $C_6H_4NO_2 \cdot C_2 \cdot COOH$ "	—	—	301	322	349	1,06	
124. Oxalsäure, $(COOH)_2$ "	267	324	364	383	365	—	
125. Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$ "	72,3	128,5	208,8	253,2	358	0,158	
126. Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$ "	16,0	31,3	59,5	81,6	356	0,00665	
127. Glutarsäure, $C_3H_6(COOH)_2$ "	—	26,5	51,0	70,0	354	0,00475	
128. Adipinsäure, $C_4H_8(COOH)_2$ "	11,9	23,5	45,2	62,0	352	0,00371	
129. Pimelinsäure, $C_5H_{10}(COOH)_2$ "	—	23,0	44,2	60,9	351	0,00357	
130. Korksäure, $C_6H_{12}(COOH)_2$ "	—	19,5	38,4	52,3	351	0,00258	
131. Sebacinsäure, $C_8H_{16}(COOH)_2$ "	—	—	36,1	50,1	350	0,00234	
132. Methylmalons., $CH(CH_3)(COOH)_2$ "	54,8	99,5	168	209	357	0,087	
133. Aethylmalons., $CH(C_2H_5)(COOH)_2$ "	64,5	115	188	229	356	0,127	
134. Dimethylmalons., $C(CH_3)_2(COOH)_2$ "	51,6	95,1	162	204	356	0,077	
135. Brenzweins., $C_2H_3(CH_3)(COOH)_2$ "	18,2	35,3	66,6	90,4	354	0,0086	
136. Anti-Diäthylbernsteinsäure, $C_2H_2(C_2H_5)_2(COOH)_2$ "	34,9	65,8	115,8	146,2	351	0,0343	
137. Para-Dimethylbernsteinsäure, $C_2H_2(C_2H_5)_2(COOH)_2$ "	29,7	57,3	102,3	132,8	351	0,0245	
138. Oxaminsäure, $CONH_2 \cdot COOH$ "	146,4	226,2	300,2	327,0	352	0,80	
139. Oxalurs., $CONHCONH_2 \cdot COOH$ "	—	311	342	350	360	4,5	
140. Oxanilsäure, $CO(NHC_6H_5)COOH$ "	161,2	241,7	308,1	322,7	351	1,21	
141. o-Chloroxanilsäure, $CO(NHC_6H_4Cl)COOH$ "	191,9	270,0	323,0	334,8	351	2,03	
142. p-Chloroxanilsäure, $CO(NHC_6H_4Cl)COOH$ "	—	—	312,6	330,0	351	1,40	
143. p-Oxaltoluidsäure, $CO(NHC_7H_7)COOH$ "	—	223,5	292,3	314,8	350	0,88	
144. Tartronsäure, $CH(OH)(COOH)_2$ "	60,2	109,7	186,0	234,2	357	0,107	
145. Benzalmalons., $C_6H_5C \equiv C(COOH)_2$ "	106,7	178,6	259,5	294,1	353	0,408	
146. Malonanilsäure, $CH_2(CONHC_6H_5)COOH$ "	—	51,6	94,4	126,3	350	0,0196	
147. Aepfelsäure, $C_2H_3(OH)(COOH)_2$ "	37,9	71,5	128,1	166,6	356	0,0395	
148. Inactive Aepfelsäure, $C_2H_3(OH)(COOH)_2$ "	—	71,8	128,6	166,6	356	0,0399	
149. Rechtsweins., $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$ "	57,6	106,2	184,5	236,0	356	0,097	
150. Linksweins., $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$ "	57,6	105,6	183,2	234,0	356	0,097	
151. Traubens., $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$ "	57,6	106,0	182,5	232,1	356	0,097	
152. Succinanilsäure, $C_2H_4(CONHC_6H_5)COOH$ "	—	17,3	34,2	47,3	350	0,00203	
153. o-Chlorsuccinanilsäure, $C_2H_4(CONHC_6H_4Cl)(COOH)$ "	—	17,7	34,5	47,6	350	0,00208	

	ν	32	128	512	1024	∞	K
154. m - Chlorsuccinanilsäure, $C_2H_4(CONHC_6H_4Cl)COOH$. . μ	—	17,4	34,7	47,2	350		0,00209
155. p - Chlorsuccinanilsäure, $C_2H_4(CONHC_6H_4Cl)COOH$. . "	—	17,3	34,7	47,8	350		0,00209
156. o - Succintoluidsäure, $C_2H_4(CONHC_7H_7)COOH$. . . "	—	17,5	34,5	47,3	350		0,00208
157. p - Succintoluidsäure, $C_2H_4(CONHC_7H_7)COOH$. . . "	—	—	33,2	45,8	350		0,00193
158. Succinursäure, $C_2H_4(CONHCONH_2)COOH$. . "	—	21,6	41,8	57,4	352		0,00311
159. Succinthionursäure, $C_2H_4(CONHCSNH_2)COOH$. . "	—	22,2	43,5	59,5	353		0,00333
160. o - Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$. . "	—	114,2	189,3	232,1	354		0,121
161. m - Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$. . "	—	—	112	147	354		0,0287
162. Oxyterephthals., $C_6H_3(OH)(COOH)_2$ "	—	—	243,0	290,5	355		0,25
163. α - Nitrophthals., $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$ "	164	244	314	342	352		1,22
164. β - Nitrophthals., $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$ "	124	203	282	315	355		0,60
165. Chlorphtalsäure, $C_6H_3Cl(COOH)_2$ "	—	301	392	446	356		2,5
166. Phtalamins., $C_8H_4(CONH_2)COOH$ "	24,2	47,1	88,1	116,6	353		0,0160
167. Phtalursäure, $C_6H_4(CONHCONH_2)COOH$. . "	—	61,4	111,7	145,0	350		0,0290
168. Maleïnsäure, $C_2H_2(COOH)_2$. . "	168	245	312	331	357		1,17
169. Fumarsäure, $C_2H_2(COOH)_2$. . "	56,4	104,5	179,5	228,0	357		0,093
170. Monobrommaleïnsäure, $C_2HBr(COOH)_2$ "	263	312	345	355	—		—
171. Acetylenbicarbons., $C_2(COOH)_2$. . "	—	525	656	721	—		—
172. Citraconsäure, $C_8H_4(COOH)_2$. . "	—	—	—	—	355		0,340
173. Mesaconsäure, $C_8H_4(COOH)_2$. . "	—	—	—	—	355		0,0790
174. Itaconsäure, $C_8H_4(COOH)_2$. . . "	—	—	—	—	355		0,0120
175. α - Thiophensäure ¹⁾ , $C_4H_3S.CO OH$ "	—	58,8	105,8	136,5	359		—
176. β - Thiophensäure ¹⁾ , $C_4H_3S.CO OH$ "	—	64,2	115,1	150,2	359		0,0302
177. Brenzschleimsäure, $C_4H_3O.CO OH$ "	50,5	93,3	158,7	202,0	359		0,0707
178. Picolinsäure, $C_5H_4N.CO OH$. . "	—	8,8	16,2	22,0	357		0,0003
179. Nicotinsäure, $C_5H_4N.CO OH$. . "	—	14,7	29,1	39,9	357		0,00137
180. Isonicotinsäure, $C_5H_4N.CO OH$. . "	—	13,0	25,4	35,0	357		0,00109
181. α - Oxynicotinsäure (?), $C_6H_3(OH)N.CO OH$ "	—	9,6	18,3	25,1	357		0,0005
182. Lutidinsäure, $C_6H_3N(COOH)_2(\alpha\gamma)$ "	—	203,1	277,7	304,7	355		0,60
183. Cinchomeronsäure, $C_6H_3N(COOH)_2(\beta\gamma)$ "	—	143,1	223,3	262,5	355		0,21
184. Isocinchomeronsäure, $C_6H_3N(COOH)_2(\alpha\beta')$ "	—	182,9	261,4	293,8	355		0,43
185. Chinolins., $C_5H_3N(COOH)_2(\alpha\beta)$. . "	—	162,2	241,7	276,2	355		0,30
186. $\beta\beta'$ - Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3N(COOH)_2(\beta\beta')$ "	—	—	203,2	245,1	355		0,15

¹⁾ Alte Bezeichnung.

	ν	32	128	512	1024	∞	K
187. Oxycinchomeronsäure, $C_5H_2(OH)N(COOH)_2$ μ	—	264	320	337	355		1,67
188. α -Methylpyridindicarbonsäure, $C_5H_2(CH_3)N(COOH)_2$ "	—	138,6	221,6	264,4	353		0,20
189. $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridindicarbons., $C_5H(CH_3)_2N(COOH)_2$ "	—	168,5	252,9	288,5	352		0,34
190. $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridindicarbons., $C_5H(CH_3)_2N(COOH)_2$ "	—	197	271	296	352		0,55
191. Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$ ($\alpha\beta\gamma$) "	—	284	385	441	—		—
192. Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$ ($\alpha\beta\beta'$) "	—	277	381	439	—		—
193. Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$ ($\beta\gamma\beta'$) "	—	233	323	371	—		—
194. Pyridintetracarbonsäure, $C_5HN(COOH)_4$ ($\alpha\beta\gamma\beta'$) "	—	—	531	590	—		—
195. Pyridinpentacarbonsäure, $C_5N(COOH)_5$ "	—	—	685	763	—		—
196. α' -Methylpyridintricarbonsäure, $C_5H(CH_3)N(COOH)_3$ "	—	285	405	468	—		—
197. γ -Methylpyridintricarbonsäure, $C_5H(CH_3)N(COOH)_3$ "	—	343	476	538	—		—
198. Phenyllutidindicarbonsäure, $C_5(CH_3)_2(C_6H_5)N(COOH)_2$ "	—	—	76,9	101,4	350		0,012
199. Phenyllutidindicarbonäthylesters. "	—	27,5	49,1	65,9	350		0,004
200. Chinaldinsäure, $C_9H_6N \cdot COOH$. "	—	13,8	26,0	34,8	355		0,0012
201. Cinchoninsäure "	—	13,8	27,0	37,2	355		0,0013
202. Chinins., $C_9H_5(OCH_3)N \cdot COOH$ "	—	—	23,1	31,4	351		0,0009
203. Dipyridylmonocarbonsäure, $C_{10}H_7N_2 \cdot COOH$ "	—	15,4	33,4	46,7	350		0,002
204. Dipyridyldicarbonsäure, $C_{10}H_6N_2(COOH)_2$ "	—	63,0	117,0	150,9	350		0,032
205. o-Pyridinbenzoësäure, $C_6H_4(C_5H_4N)COOH$ "	—	7,6	16,0	23,3	350		0,0005
206. Phenylpyridindicarbonsäure, $C_{11}H_7N(COOH)_2$ "	—	38,5	74,4	100,9	350		0,011
207. α -Phenylpyridindicarbonsäure, $C_{11}H_7N(COOH)_2$ "	—	40,2	80,8	110,3	350		0,012
208. Papaverins., $C_{13}H_{11}O_3N(COOH)_2$ "	—	—	305,0	338,7	350		0,9
209. Mekons., $C_5HO_2(OH)(COOH)_2$. "	434	543	650	694	—		—
210. Pyromekonsäure, $C_6H_3O_2(OH)$. "	0,5	—	—	—	358		—
211. Chelidonsäure, $C_5H_2O_2(COOH)_2$. "	—	—	—	—	—		—
212. Ammonchelidonsäure, $C_5H_2N(OH)(COOH)_2$ "	—	—	—	—	—		—
213. Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4$ "	—	—	—	—	351		0,00053
214. Isodehydracets., $C_7H_7O_2 \cdot COOH$ "	—	—	—	—	353		0,523
215. Terebinsäure, $C_8H_9O_2 \cdot COOH$. . "	30,9	59,2	106,8	138,8	352		0,0265
216. Kamphersäure, $C_8H_{14}(COOH)_2$. "	—	18,2	35,8	49,2	352		0,00225

	ν	32	128	512	1024	∞	K
217. Camphorons., $C_7H_{12}O_2(COOH)_2$. μ		25,3	48,8	91,0	121,3	352	0,0175
218. α -Oxycamphoronsäure, $C_9H_{14}O_7$. μ	—	—	163,9	246,7	286,2	352	0,320
219. β -Oxycamphoronsäure, $C_9H_{14}O_7$. μ	—	—	206,2	283,4	316,8	352	0,65
220. Kampherkohlen., $C_{10}H_{16}O \cdot COOH$. μ	—	—	48,6	90,2	119,6	351	0,0174
221. Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$ μ	—	—	—	—	23,5	353	0,00044
222. Oxymenthylsäure, $C_{10}H_{18}O_3$ μ	—	—	—	—	—	351	0,00210
223. o-Amidobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(NH_2)SO_3H$ μ	—	—	167,8	249,8	286,9	356	0,330
224. m-Amidobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(NH_2)SO_3H$ μ	—	—	50,7	94,4	123,5	356	0,0185
225. p-Amidobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(NH_2)SO_3H$ μ	45,5	84,8	148,2	188,6	356	356	0,0581
226. Diamidobenzolsulfonsäure 1 : 2 : 3 μ	—	—	—	—	—	352	0,0050
227. Bromamidobenzolsulfons. 1 : 2 : 5 μ	—	—	—	—	—	354	1,67
228. Dibromamidobenzolsulfonsäure 1 : 2 : 4 : 5 μ	—	—	—	—	—	353	7,9
229. Dibromamidobenzolsulfonsäure 1 : 2 : 3 : 5 μ	—	—	—	—	—	354	—
230. Tribromamidobenzolsulfonsäure 1 : 2 : 3 : 4 : 5 μ	—	—	—	—	—	354	—
231. Bromamidobenzolsulfons. 1 : 3 : 4 μ	—	—	—	—	—	354	—
232. Bromamidobenzolsulfons. 1 : 3 : 6 μ	—	—	92,3	157,4	197,5	354	0,072
233. Dibromamidobenzolsulfonsäure 1 : 3 : 4 : 6 μ	—	—	—	—	—	354	2,5
234. Tribromamidobenzolsulfonsäure 1 : 3 : 2 : 4 : 5 μ	—	—	—	—	—	—	—
235. Tribromamidobenzolsulfonsäure 1 : 3 : 2 : 4 : 6 μ	—	—	—	—	—	—	—
236. Tribromamidobenzolsulfonsäure 1 : 2 : 3 : 4 : 5 μ	—	—	—	—	—	—	—
237. Toluidinsulfonsäure 1 : 3 : 4 μ	—	—	56,8	104,6	137,5	355	0,0236
238. Xylidinsulfonsäure 1 : 4 : 2 : 5 μ	—	—	73,9	131,7	170,1	354	0,0440
239. Orthotoluidinsulfonsäure μ	50,7	93,9	161,6	203,0	354	354	0,0750
240. Paratoluidinsulfonsäure μ	—	—	95,5	163,1	203,9	354	0,0777
241. m-Toluidinsulfonsäure μ	—	—	68,3	122,1	158,4	354	0,0357
242. Diamido-p-Sulfotoluolsäure μ	—	—	—	—	—	353	0,0047
243. Bromdiamido-p-Sulfotoluolsäure μ	—	—	—	—	—	353	0,0172

Nach diesen Versuchen sind die molecularen Leitfähigkeiten für 754 unendliche Verdünnungen aller einbasischen und zweibasischen Säuren nahe einander gleich, sie liegen zwischen 350 und 360. Hiermit stimmt ein früher von Ostwald¹⁾ nach weniger ausgedehnten Untersuchungen ausgesprochener Satz, dass die Grenzwerte der äquivalenten Leitfähigkeiten der Säuren umgekehrt proportional der Valenz derselben sind.

¹⁾ Ostwald, Journ. prakt. Chem. 34, 200, 1885.

Bei den zweibasischen Säuren nehmen die Werthe μ erst langsam, dann schneller mit der Verdünnung zu. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Säuren bei schwächerer Dissociation erst nach dem Schema $H + HR$ zerfallen und demgemäss elektrolysiert werden, dann aber bei weiterer Dissociation auch HR zerfällt und an der Elektrolyse theilnimmt. Die rein chemischen Beziehungen, welche zwischen der Constanten K und der Zusammensetzung der Säuren stattfinden, liegen ausser dem Bereich dieses Werkes. Vergl. indess Bd. II, Schlusscapitel.

755 Nach derselben Methode wurden die Leitfähigkeiten von Kali, Natron, Lithion, Kalk, Strontian, Baryt, Ammoniak untersucht¹⁾. Sie verhielten sich wie die einbasischen Säuren, und folgten demselben Verdünnungsgesetze.

Bei substituirten Ammoniakderivaten, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amyl-, Allyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Trimethylamin, Teträthylammoniumhydroxyd, Phenyltriäthylammoniumhydroxyd, Triäthylsulfhydroxyd, Guanidin, Neurin, Aethylendiamin, ergeben sich annähernd dieselben Resultate.

Die auf die Leitfähigkeit des Quecksilbers gleich 10^8 bezogenen specifischen Leitfähigkeiten k für $v = 1024$ bei der Temperatur 18° ergaben sich, wie folgt:

KOH	NaOH	LiOH	TlOH	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
228,8	211,6	204,4	229,9	215,4	212,2	219,8
Ammoniak	Methylamin	Aethylamin	Propylamin	Isobutylamin		
37,03	108,0	112,0	97,70	82,26		
Amylamin	Allylamin	Dimethylamin	Diäthylamin	Trimethylamin		
97,53	44,80	120,7	130,3	56,81		
Triäthylamin	Teträthylammonium- hydroxyd		Phenylteträthyl- ammoniumhydroxyd	Triäthylsulfin- hydroxyd		
111,6	182,6		185,4	204,6		
	Guanidin	Neurin	Aethylendiamin			
	206,3	203,4	40,91			

Die schwachen Ammoniumbasen leiten also bei grosser Verdünnung im Allgemeinen schlechter, als die Hydroxyde, denen sich Guanidin und Neurin anschliessen. Die zweisäurige Basis Aethylendiamin reiht sich den erstgenannten Basen an.

756 Die molecularen Leitfähigkeiten μ einer Reihe von Alkalisalzen nach Abzug der Leitfähigkeit des Lösungswassers ergeben sich nach derselben Methode wie folgt²⁾: Den Werthen μ ist die Differenz d zwischen denselben und den molecularen Leitfähigkeiten bei gleichen Verdünnungen für die entsprechenden Säuren beigelegt. Die Beobachtungen beziehen sich auf die Temperatur $23,8^\circ$ (nicht 25°).

¹⁾ Ostwald, J. pr. Chem. N. F. 33, 352, 1886; Beibl. 10, 626. — ²⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 74, 97, 1887; Beibl. 11, 651. Wir führen nur die extremen Werthe und einen mittleren Werth an.

<i>v</i>	NaCl		NaBr		NaJ		NaNO ₃	
	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>
32	104,0	265,3	105,3	261,6	103,1	263,3	99,0	264,2
256	112,1	277,5	114,7	275,2	113,4	274,9	108,5	274,5
1024	119,5	281,8	120,9	280,1	120,1	280,6	113,7	277,1

<i>v</i>	NaClO ₃		NaClO ₄		Methyl- schwefels. Na		Aethyl- schwefels. Na	
	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>
32	92,7	362,7	102,0	259,2	79,6	265,4	77,2	263,7
256	101,5	275,5	110,8	274,0	86,9	275,9	83,4	275,9
1024	106,6	278,2	116,1	279,4	91,4	276,7	87,5	279,9

<i>v</i>	Propyl- schwefels. Na		Isobutyl- schwefels. Na		Benzol- sulfos. Na		<i>m</i> -Nitrobenzol- sulfos. Na	
	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>
32	71,0	263,8	67,2	261,2	69,1	256,9	68,0	258,0
256	78,4	273,7	74,9	273,0	76,5	276,8	74,3	271,8
1024	83,1	276,8	79,1	275,7	80,6	278,0	78,8	276,8

<i>v</i>	Pikrins. Na		Naphtalin- sulfos. Na		Pseudocumol- sulfos. Na	
	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>
32	66,6	251,0	65,0	253,9	62,5	257,0
256	73,5	277,0	73,3	268,8	70,2	272,3
1024	77,6	282,9	78,4	273,3	75,2	277,4

<i>v</i>	LiCl		LiJ		LiNO ₃		LiClO ₃	
	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>
32	95,0	272,3	95,0	271,4	89,6	273,6	83,7	271,7
256	103,8	285,8	104,0	284,3	99,0	284,0	91,9	285,1
1024	110,1	291,2	110,3	290,4	105,1	285,7	97,0	287,8

<i>v</i>	Ueberchlors. Lithion		Benzolsulfos. Lithion		<i>m</i> -Nitrobenzol- sulfos. Lithion		Naphtalin- sulfos. Lithion	
	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>
32	92,9	368,3	59,0	267,0	57,4	268,6	55,5	263,4
256	101,6	283,2	66,6	286,7	64,3	282,4	63,5	278,0
1024	107,4	288,1	71,4	287,2	68,5	287,1	68,2	283,5

<i>v</i>	KCl		KBr		KJ		KNO ₃	
	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>
32	124,2	243,1	125,6	241,2	125,4	241,0	117,2	246,0
256	124,8	254,8	137,1	252,8	136,1	251,8	129,2	253,8
1024	142,3	259,0	143,4	259,6	143,1	257,6	135,9	254,9

<i>v</i>	KClO ₃		KClO ₄		<i>m</i> -Nitrobenzol- sulfos. Kali		Naphtalin- sulfos. Kali	
	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>	μ	<i>d</i>
32	112,5	243,1	120,7	240,5	86,8	239,2	85,7	233,1
256	123,3	253,7	132,8	252,0	94,8	251,9	94,4	247,1
1024	130,2	254,6	139,8	255,7	99,2	256,4	99,4	252,3

Pseudocumolsulfos. Kali		
<i>v</i>	μ	<i>d</i>
32	82,8	236,7
256	90,6	251,9
1023	95,7	256,9

Die molecularen Leitvermögen der Salze für die Verdünnung ($v = 32$) ändern sich also von 125,6 bis 55,5 und von der Verdünnung $v = 32$ bis $v = 1024$ etwa um 10 bis 19 Einheiten. Der Satz von Bouty, dass dieselben bei grosser Verdünnung gleich werden sollen, ist also unrichtig. Dagegen stehen die Werthe d einander näher; das Gesetz von Kohlrausch bestätigt sich also annähernd. Die Differenz zwischen dem molecularen Leitvermögen der Natrium- und Lithiumsalze ist im Mittel 9,1 (Extreme 8,1 bis 11,6), die Differenz zwischen dem der Natrium- und Kaliumsalze 21,1 (Extreme 18,2 bis 23,7).

Die Maximalleitfähigkeiten der schwachen Säuren, welche man nicht direct messen kann, können nach dem Gesetze von F. Kohlrausch durch Addition einer bestimmten, von der Basis allein abhängigen Constanten zu den entsprechenden Leitfähigkeiten der Neutralsalze erhalten werden.

757 Für eine andere Reihe von Alkalisalzen, welche der Fettsäurereihe angehören, folgt die moleculare Leitfähigkeit:

Natriumsalze.

v	Ameisens.	Essigs.	Propions.	Butters.	Isobutters.	Valerians.
32	85,8	73,6	69,4	66,2	66,0	64,5
256	94,7	81,2	76,5	73,3	74,3	72,1
1024	98,9	84,9	80,4	76,3	79,0	75,8
v	Trichloressigs.	Milchs.	Methylglycols.	Aethylglycols.	Aethylmilchs.	
32	70,0	69,4	70,0	67,2	64,2	
256	76,8	77,1	77,5	75,0	71,4	
1024	80,7	81,1	81,6	78,6	75,1	
v	Oxyisobutters.	<i>p</i> -Nitrozimmts.	<i>m</i> -Nitrozimmts.	<i>o</i> -Acetamidobenzoës.	<i>p</i> -Succin- toluids.	
32	67,7	64,8	64,1	62,4	59,8	
256	75,4	72,1	71,6	69,4	65,9	
1024	79,4	77,0	76,5	74,1	69,9	

Kaliumsalze.

v	Ameisens.	Essigs.	Propions.	Butters.	Isobutters.	Valerians.
32	105,8	92,9	89,0	86,3	86,7	84,7
256	114,7	100,4	97,4	94,9	94,9	92,6
1024	120,1	105,1	103,0	100,3	100,2	97,4
v	Trichloressigs.	Milchs.	Aethylmilchs.			
32	88,5	88,9	84,7			
256	96,8	97,5	92,8			
1024	101,9	102,6	97,6			

Lithiumsalze.

v	Ameisens.	Essigs.	Propions.	Butters.	Isobutters.	
32	75,0	62,5	57,9	55,5	55,6	
256	83,4	70,1	65,5	63,0	63,0	
1024	88,1	74,2	69,5	66,5	66,5	
v	Valerians.	Trichloressigs.				
32	53,6	59,9				
256	60,8	66,0				
1024	64,6	70,2				

Hiernach ist der Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten bei $v = 32$ und 1024 Liter circa 10 bis 13 Einheiten, wovon der erstere Werth für schlechter, der zweite für besser leitende Salze gilt; auch sind die Differenzen zwischen ihren Werthen bei den Natron-, Kali-, Lithionsalzen die gleichen, und die Neutralsalze der starken und schwachen Säuren befinden sich in völlig vergleichbaren Zuständen.

Alle Salze mehrbasischer Säuren besitzen eine weit grössere Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung. Ist Δ der Unterschied für $v = 32$ und 1024, so folgt μ für gleichen Gehalt an Natrium, wie bei den Salzen einbasischer Säuren:

v	Schwefels. Na	Oxals. Na	Brenzweins. Na	Selens. Na	
32	94,7	93,0	78,0	92,7	
256	111,9	107,8	90,4	107,4	
1024	120,1	115,4	96,9	115,2	
$\Delta =$	25,4	22,4	18,9	22,5	

v	Unterschwefels. Na	Methylen-disulfos. Na	Citracons. Na	Malons. Na	Weins. Na
32	108,7	92,7	77,7	84,4	79,8
256	124,4	109,5	90,5	98,3	95,2
1024	132,4	117,5	96,6	105,0	102,4
$\Delta =$	23,7	24,8	18,9	20,6	22,6

Unterschwefelsäure, Methylen-disulfosäure sind hiernach zweibasisch.

Bei Salzen dreibasischer Säuren ist bei gleichem Gehalte an Natrium wie bei den Salzen einbasischer Säuren:

v	Citronens. Natron	Aconits. Natron
32	80,5	81,8
256	99,8	100,1
1024	108,2	109,6
$\Delta =$	27,7	27,8

Mehrsäurige Basen verhalten sich ähnlich, aber weniger regelmässig. So ist:

v	$\frac{1}{2} \text{MgCl}_2$	$\frac{1}{2} \text{MgSO}_4$
32	97,3	67,8
256	111,6	96,6
1024	119,9	113,3
$\Delta =$	22,6	45,5

Für eine weitere Reihe organischer Natronsalze findet Ostwald folgende Werthe: Die Zahlen (1), (2) ... an den Namen der Säuren bezeichnen die Basicität der mit Natrium verbundenen Säuren¹⁾:

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 901, 1888; Beibl. 13, 392.

	$v = 32$	128	512	1024	Δ
Nicotinsäure (1) μ	68,4	73,2	77,3	78,8	10,4
Chinolinsäure (2) "	77,2	86,3	93,6	97,0	19,8
Phenylpyridincarbonsäure (2) "	70,5	78,5	85,1	88,6	18,8
Pyridintricarbonsäure (3) "	82,1	95,8	107,7	113,1	31,0
Pyridintricarbonsäure (3) "	82,4	94,9	106,5	111,8	29,4
Methylpyridintricarbonsäure (3) "	84,3	98,0	109,9	115,1	30,8
Pseudoaconitsäure (3) "	84,3	97,4	109,1	113,9	29,6
Pyridintetracarbonsäure (4) "	80,8	97,7	114,1	121,2	40,4
Propargylentetracarbonsäure (4) "	81,9	99,7	116,6	123,7	41,8
Pyridinpentacarbonsäure (5) "	77,7	97,3	118,7	127,8	50,1

Hiernach ergeben sich die Differenzen Δ der molecularen Leitfähigkeiten bei den Verdünnungen 32 und 1024 Liter für die einbasischen Säuren 10,4, für die zweibasischen im Mittel 19,0, für die dreibasischen 30,2, für die vierbasischen 41,1, für die fünfbasischen 50,1. Sie verhalten sich mithin wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5, also wie die Basicitäten.

Man könnte demnach nach Ostwald (l. c., §. 753) die Vermuthung aufstellen, dass die Differenzen Δ den Producten $n_s n_b$ der Werthigkeiten der Säuren und Basen proportional gesetzt werden könnten ¹⁾.

760 Bestimmungen von van't Hoff und Reicher ²⁾ nach der Anordnung von Ostwald stimmen gut mit der Formel von Ostwald (§. 753) und ergeben:

¹⁾ Eine Anzahl Bestimmungen über die Zunahme der molecularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung ist auch von Arrhenius mittelst des Differentialgalvanometers und eines alternirende Ströme liefernden Inversors fast bis zu Verdünnungen von 1 Molecül auf 2048 Liter angestellt worden. Wir übergehen die Zahlenresultate, da die benutzten Salze zum Theil hygroskopisch und nicht ganz rein, die Lösungen nicht analysirt, sondern durch Abwägen der Substanzen hergestellt waren.

Im Allgemeinen ist das Verhältniss der Leitfähigkeiten nach Abzug von der des Lösungswassers bei einfacher und doppelter Verdünnung, der „Dilutionscoefficient“ etwas kleiner als 2, er wächst meist mit zunehmender Verdünnung. Die Dilutionscoefficienten der Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze derselben Säure stehen einander nahe; ebenso die der einander entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen; ebenso die der Kalk- und Barytsalze, ferner die der Schwefelsäure und Phosphorsäure, die der Salze dieser Säuren und der Carbonate. Die Salze der Schwermetalle haben einen ziemlich kleinen, mit der Verdünnung sich dem Werthe 2 nähernden Coefficienten. Saure Salze verhalten sich wie ein Gemisch von neutralem Salz und Säuren. Sie sind dissociirt. Die Coefficienten von Ammoniak und Borsäure sind sehr viel kleiner als die der übrigen Körper und nähern sich bei der Verdünnung mehr dem Werthe 2.

Die Kupfer- und Zinksulfate, Chlorcalcium haben einen kleineren Dilutionscoefficienten, aber auch eine kleinere moleculare Leitfähigkeit, als z. B. Na Cl. Aehnlich verhalten sich die Acetate von Zink und Magnesium.

Die Temperaturcoefficienten sind für alle Salze etwa 0,024, für Schwefelsäure 0,012 bis 0,017, Phosphorsäure 0,016 bis 0,020, Kali 0,016. Unter Hinzuziehung der Werthe ihrer concentrirteren Lösungen nach F. Kohlrausch steigen dieselben mit der Verdünnung nur wenig; für die Lösungen von grösseren Dilutionscoefficienten sind auch im Allgemeinen die Temperaturcoefficienten gross (Arrhenius, Bihang til. K. Svenska Vet. Ak. Handl. 8, 1884; Öfvers. af Vetensk. Acad. Förhandl. Stockholm, Nr. 7, p. 69; Beibl. 9, 457). — ²⁾ Van't Hoff und Reicher, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 777, 1881; Beibl. 13, 98.

	t^0	μ_∞	$(\log \frac{1}{K}) + 10$		t^0	μ_∞	$(\log \frac{1}{K}) + 10$
Essigsäure	14,1	316	5,250		19,1	335	5,337
Buttersäure	14,1	305	5,214		19,1	327	5,274
Benzoësäure	—	—	—		19,1	307	5,921
Shikimisäure	14,1	303	5,848		—	—	—
Ameisensäure	14,1	330	6,296		—	—	—
Monochloressigsäure	14,1	311	7,2		—	—	—

Bei letzteren beiden Säuren änderte sich zwischen Platinelektroden die Leitfähigkeit allmählich in einen oder anderen Sinne.

Bestimmungen von Walden¹⁾.

Nach der Anordnung von Ostwald. μ ist die moleculare Leitfähigkeit bei der Verdünnung $v = 32$ Liter, Δ die Zunahme derselben bei der Verdünnung bis 1024 Liter, z_1 und z_2 sind die relativen Zunahmen $10^3 \Delta \mu_1 / \mu_2$ bei den auf einander folgenden Verdünnungen 32 und 64, sowie 512 und 1024. Wir begnügen uns mit der Angabe dieser Werthe aus dem vollständigen Zahlenmaterial:

	MgCl ₂	MgBr ₂	Pikrins. Mg	Mg(NO ₃) ₂	Benzol-sulfons. Mg	Ameisens. Mg
μ	101,2	102,2	62,4	97,8	66,5	80,0
Δ	18,0	18,0	16,2	19,7	15,0	17,2
z_1	4,94	4,99	7,37	6,13	6,32	6,38
z_2	2,32	2,21	3,01	2,26	2,77	2,64

	Essigs. Mg	Propions. Mg	Butters. Mg	Isobutters. Mg	Valerians. Mg	Kakodyls. Mg
μ	66,9	63,6	61,4	61,2	60,1	55,5
Δ	17,3	17,5	17,2	16,6	16,9	20,1
z_1	7,78	7,70	7,82	7,84	7,83	9,92
z_2	2,81	3,05	3,28	2,91	3,08	4,13

Für zweibasische Magnesiumsalze, wobei die gelösten Mengen je $\frac{1}{2}$ Mol. entsprechen, ergibt sich:

	MgSO ₄	MgSeO ₄	MgCrO ₄	MgS ₂ O ₃ + 6 aq.	MgPtCy ₄ + 7 aq.
μ	68,3	68,1	75,4	88,0	112,2
Δ	41,0	37,3	35,9	38,5	36,1
z_1	13,6	12,6	12,3	11,7	7,75
z_2	6,12	6,46	4,12	4,98	4,07

	Malons. Mg	Aepfels. Mg	Weins. Mg	Bernsteins. Mg	Fumars. Mg
μ	35,0	45,0	51,4	59,4	67,4
Δ	50,2	43,2	38,3	33,3	32,7
z_1	23,1	19,8	16,7	13,8	11,7
z_2	13,6	9,3	6,4	5,1	5,16

	Maleïns. Mg	Mesacons. Mg	Itacons. Mg	Nitrophtals. Mg
μ	53,2	63,5	55,8	52,1
Δ	38,7	30,2	36,5	34,7
z_1	16,3	11,7	16,3	15,0
z_2	6,22	4,93	6,46	6,63

¹⁾ P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 529, 1887; Beibl. 12, 208.

Von Magnesiumsalzen drei- und mehrbasischer Säuren wurden untersucht, wobei je $\frac{1}{6}$ Mol. gelöst wurde:

	Citronens. Mg	Aconits. Mg	Ferrocyan. Mg
μ	20,0	38,0	90,2
Δ	11,9	23,5	54,0
z_1	9,50	12,1	10,9
z_2	13,1	8,5	10,2

Bei Lösung von $\frac{1}{4}$ bez. $\frac{1}{3}$ Molecül ist

für Ferrocyankalium ist $\mu = 108,1$ $\Delta = 44,1$ $z_1 = 10,3$ $z_2 = 3,68$
 „ Ferricyankalium „ $\mu = 121,3$ $\Delta = 31,7$ $z_1 = 6,7$ $z_2 = 3,10$

und ferner für

	Unterschweifels. Baryt	Unterphosphorigs. Baryt	Mononatrium- phosphat
μ	85,3	78,7	69,8
Δ	45,2	18,6	10,7
z_1	13,5	6,86	4,16
z_2	5,4	2,85	2,29

Für die folgenden Salze ist in Lösungen von $\frac{1}{2}$ Molecül:

	Wolframs. Na	Molybdäns. Na	Chroms. Kali
μ	89,7	94,0	121,2
Δ	19,2	19,0	11,2
z_1	6,14	5,53	5,20
z_2	2,18	2,54	—

Diese Salze zeigen also mit abnehmendem Atomgewicht bessere Leitfähigkeit. Mit Berücksichtigung, dass die Kalisalze um etwa 20 Einheiten besser leiten, als die Natronsalze, steht das Molybdat ziemlich in der Mitte zwischen dem Chromat und Wolframat.

Für Kaliumbichromat ist $\mu = 114,4$, $\Delta = 7,1$. z sinkt erst von 1,92 bis 0,593 (256 bis 512 Liter) und steigt dann auf 2,27 (512 bis 1024 Liter).

Auch Natriumhypophosphat verhält sich unregelmässig:

Für Borax ($\frac{1}{2}$ Mol.) ist . . . $\mu = 67,8$; $\Delta = 13,5$; $z_1 = 6,05$; $z_2 = 2,78$
 „ metabors. Natron ($\frac{1}{2}$ Mol.) $\mu = 68,5$; $\Delta = 14,7$; $z_1 = 6,12$; $z_2 = 2,46$.

Hier sind die Werthe Δ sehr klein.

Aluminiumsulfat und Chromsulfat sind in den Lösungen theilweise dissociirt und ebenso Di- und Trinatriumphosphat und pyrophosphorsaures Natron.

762 Hiernach sollten die Werthe Δ für die Magnesiumsalze mit einbasischen Säuren den von Ostwald für Natriumsalze gefundenen, wenn nicht gleich sein, so doch nahe stehen. Ihr Mittelwerth (17,5) unterscheidet sich indess von dem Mittelwerthe für letztere (22,2) um 4,7, d. h. 27 Proc., ihr Minimalwerth (15,0) von dem Maximalwerthe für letztere (25,4) um 10,4, d. h. 70 Proc.

Für die Magnesiumsalze der zweibasischen Säuren liegen, abgesehen von der malonsauren Magnesia die Werthe Δ zwischen 41,0 und 30,2 (Mittel etwa 36,6, Maximaldifferenz 32,4 Proc.), welcher Werth etwa das Doppelte von dem Mittelwerthe für die einbasischen Salze ist. Bemerkenswerth ist, dass die Werthe ε für Magnesiumplatincyanür anfangs viel zu klein, fast wie bei den einbasischen Säuren sind und sich nur wenig ändern; bei dem malonsauren und äpfelsauren Salz ist μ anfangs zu klein, Δ und ε zu hoch. Die Isomeren, Maleinsäure und Fumarsäure, zeigen in den Magnesiumsalzen Verschiedenheiten, namentlich in den ε ; die isomeren Mesacon- und Fumarsäuren verhalten sich in den Magnesiumsalzen fast gleich.

Auch bei den Salzen der dreibasischen und vierbasischen Säuren bestätigt sich die Beziehung nicht.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist nach den Resultaten zweibasisch, die Ferricyanwasserstoffsäure dreibasisch, Unterschwefelsäure zweibasisch, unterphosphorige und Phosphorsäure dreibasisch.

Unter Beibehaltung der Annahme von Ostwald (§. 759), dass bei den angewandten Verdünnungen $\Delta = n_a n_b \text{ const.}$ gesetzt werden könnte, wo n_a und n_b die Werthigkeiten der Säuren und Basen des untersuchten Salzes sind, lassen sich die Werthigkeiten anderer Säuren berechnen, wie dies von Walden für arsenige Säure und Arsensäure, Fluorwasserstoffsäure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Ueberchlorsäure, Ueberjodsäure, Chromsäure, Platincyanwasserstoffsäure, Chromcyanwasserstoffsäure, Jodsäure u. s. f. geschehen ist¹⁾. Das Interesse dieser Resultate ebenso wie von weiteren Untersuchungen von Bischoff und Walden über die Leitvermögen substituierter Bernsteinsäuren und Gluconsäuren²⁾ liegt ganz wesentlich auf chemischem Gebiete.

Bestimmung der Temperaturcoefficienten von Arrhenius³⁾.

Nach der Methode von F. Kohlrausch. Die Leitfähigkeiten für 763 18° werden den Bestimmungen des letzteren für 18° entnommen und die Temperaturcoefficienten durch Beobachtungen bei etwa 18 oder 52° abgeleitet. Das Leitvermögen des Wassers, bis zu 7 bis 8 Proc. des gesuchten Werthes betragend, wurde abgezogen. Wir führen nur die mit 10⁸ multiplicirte Leitfähigkeit μ_{18} für 18°, sowie den Temperaturcoefficienten α für die als Index beigeschriebene mittlere Temperatur zwischen 18° und der höchsten beobachteten Temperatur an. Die starken Säuren und Salze sind bei Concentrationsgraden an 0,5 bis 0,01, die schwachen von 0,2 bis 0,002 Mol. im Liter untersucht. $1/\infty$ bezeichnet die äusserste Verdünnung, für welche die Werthe durch Extrapolation ermittelt wurden.

¹⁾ Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 49. 1888; Beibl. 12, 384. — ²⁾ C. A. Bischoff u. Walden, Bericht d. chem. Ges. 23, 1819, 1950; 1890; Beibl. 15, 41. — ³⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 96, 1889.

Gehalt Mol.	KBr		KJ		KCl		KNO ₃	
	μ_{18}	α_{25}	μ_{18}	α_{25}	μ_{18}	α_{25}	μ_{18}	α_{25}
0,5	1007	210	997	207	958	218	839	218
1/∞	1225	231	1216	231	1210	233	1207	222
	NaCl		SiCl		$\frac{1}{2}$ BaCl ₂		$\frac{1}{2}$ MgCl ₂	
0,5	757	241	661	243	725	225	665	243
1/∞	1020	253	950	255	1126	250	1070	254
	$\frac{1}{2}$ CuSO ₄		NaCH ₃ COO		NaC ₂ H ₅ COO		NaC ₃ H ₇ COO	
0,5	288	198	463	271	424	284	397	293
1/∞	1080	256	733	268	698	268	675	270
	NaCHCl ₂ COO		NaHC ₂ H ₄ (COO ₂)		NaOPOH ₂		NaH ₂ PO ₃	
0,5	450	271	479	274	486	266	390	282
1/∞	710	281	700	274	750	281	687	285
	NaOH		HCl		HBr		HNO ₃	
0,5	1630	202	3017	152	3038	150	2991	143
1/∞	1920	213	3520	160	3538	160	3517	157
	$\frac{1}{3}$ H ₃ PO ₄		HOPOH ₂		NaFl			
0,5	250	78	1260	41	563	256		
1/∞	$\frac{1}{3}$ 3207	160	3270	162	846	253		
	CH ₃ COOH		C ₂ H ₅ COO ₄		C ₃ H ₇ COOH		C ₂ H ₄ (COOH) ₂	
0,2	30,1	141	25,5	134	26,5	120	54,9	173
1/∞	3253	158	3218	157	3195	156	3220	158
	CHCl ₂ COOH				HFl			
0,2	1458	79	$\mu_{25} = 299$		$\alpha_{33} = 45$			
1/∞	3217	160	3762		156			
	C ₂ H ₅ COO ₄		C ₃ H ₇ COOH		C ₂ H ₄ (COO) ₂		CHCl ₂ COO	
Gehalt	μ_{18}	$\alpha_{21,5}$	μ_{18}	$\alpha_{21,5}$	μ_{18}	$\alpha_{21,5}$	μ_{18}	$\alpha_{21,5}$
0,25	22,4	161	23,0	149	47,7	193	1339	108
1/∞	3218	165	3195	163	3220	168	3217	169
	HOPOH ₂		H ₃ PO ₄		CH ₃ COO ₄			
0,25	1507	85	666	108	(0,2) 30,1	170		
1/∞	3270	170	3207	170	3253	168		

Hiernach sind die Temperaturcoefficienten gut leitender Elektrolyte, wie auch schon F. Kohlrausch¹⁾ gefunden, um so kleiner, je grösser das moleculare Leitvermögen ist. Die fetten Säuren, Phosphorsäuren und Salze sind in eine solche Reihe nicht zu ordnen. Mit der Temperaturerhöhung nehmen für die stärkeren und gut leitenden Säuren (HCl, HNO₃) die Temperaturcoefficienten ab, die der Salze zu, mit Ausnahme vielleicht von CuSO₄.

Von äusserster Verdünnung ab nimmt nicht, wie F. Kohlrausch annahm, der Temperaturcoefficient für alle Elektrolyte ab, so z. B. nicht für die Natriumsalze der drei Fettsäuren, für Natriumphosphat und -succinat. Sehr stark ändern sich die Temperaturcoefficienten z. B. von unterphosphoriger Säure, Phosphorsäure, Dichloressigsäure, Flusssäure, von denen auch nach Arrhenius die drei ersten in grosser Verdünnung beinahe vollkommen dissociirt sind (s. Bd. II).

¹⁾ F. Kohlrausch, s. §. 726, Wied. Ann. 6, 183, 1870.

H_3PO_3 und H_3PO_4 haben mit wachsender Temperatur ein Maximum der Leitfähigkeit bei 54 bis 55 und 74 bis 75°. Der Temperaturcoefficient nimmt bei beiden sehr regelmässig, beim Uebergange durch Null ab.

Ähnliche Maxima haben nach Arrhenius auch andere Elektrolyte (s. Bd. II), so für einen Gehalt von 0,2 Mol. für CHCl_2COOH bei 81°, HFl 56°, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ 195°, und bei einem Gehalte von 0,5 Mol. HNO_3 bei 668°, NaOH 882°, $\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$ 151°, KJ 391°, NaCl 808°.

Siehe indess über diese Bestimmungen und die daraus gezogenen Schlüsse auch Krannhals, §. 764, und Bd. II.

Bestimmungen von Krannhals.

Bei höheren Temperaturen zwischen 10 und 100° mittelst der von 764 Ostwald modificirten Brückenmethode mit Telephon. Die molecularen Leitfähigkeiten der untersuchten Lösungen stimmen bei 18° gut mit den von F. Kohlrausch festgestellten, dagegen sind sie bei 52° meist um einige Procente kleiner, als die von Arrhenius gefundenen. Bei höherer Temperatur wächst die moleculare Leitfähigkeit mit der Verdünnung stärker. Meist nimmt ausser bei MgSO_4 und K_4FeCy_6 das moleculare Leitvermögen fast geradlinig mit zunehmendem Gehalte ab. Bei jenen Salzen, auch schwächer bei Na_2SO_4 und BaCl_2 , steigen die Curven bei höherer Verdünnung stärker an. Mit steigender Temperatur ändert sich das Leitvermögen bis nahe zum Siedepunkte sehr regelmässig; bei starker Verdünnung ändert sich der Temperaturcoefficient α nur wenig; so ist z. B. zwischen 18 und 99,4° und den Verdünnungen 1 bis 64 $10^4\alpha$ für KCl 199 bis 240, NaCl 245 bis 262, KNO_3 214 bis 244, $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 246 bis 267, KBr 197 bis 233, $\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$ 187 bis 204, $\frac{1}{4}\text{K}_4\text{FeCy}_6$ 206 bis 207, HCl 133 bis 135, zwischen den Verdünnungen 1 und 16 für NaNO_3 227 bis 248, zwischen 4 und 64 für $\frac{1}{2}\text{Ba(NO}_3)_2$ 250 bis 245, KClO_3 221 bis 242, $\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$ 234 bis 249¹⁾.

Die Grenzwerte μ_∞ der Leitfähigkeiten bei unendlichen Verdünnungen sind bei den verschiedenen Temperaturen die folgenden:

	KCl	NaCl	KNO_3	NaNO_3	$\text{Ba(NO}_3)_2$	KClO_3	Na_2SO_4
18°	1230	1040	1200	1000	1150	1150	1000
50,3°	2170	1890	2150	1790	2100	1990	1980
82,0°	3100	2810	3050	2740	—	2950	3020
99,4°	3600	3290	3580	3250	—	3530	3590

	KBr	FeCy_6K_4	HCl
18°	1250	1650	3480
50,3°	2220	2769	5180 (50°)
82,9°	3100	3770	6540 (80°)
99,4°	3640	4340	7550 (100°)

μ_v/μ_∞ wird bei höherer Temperatur für dieselbe Verdünnung kleiner. Die Ostwald'sche Constante k sinkt bei höherer Temperatur.

¹⁾ Krannhals, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 250, 1890; Beibl. 14, 812.

Bestimmungen von Otten¹⁾ für die fetten Säuren.

765 Nach der Methode von F. Kohlrausch mittelst der §. 488 erwähnten Widerstandsgefäße. Nach Versuchen mit 9 Lösungen von Ameisensäure, 9 Lösungen von Essigsäure, 4 Lösungen von Propionsäure, 6 Lösungen von Buttersäure nehmen die Widerstände der Säuren in der homologen Reihe zu. Die Leitfähigkeit wächst mit dem Procentgehalte der Lösungen bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab. Mit Aufsteigen in der homologen Reihe fällt das Maximum auf einen niederen Gehalt an Säure²⁾, bei Ameisensäure z. B. bei etwa 30 Gewichtsprocenten, bei Essigsäure bei 16, Propionsäure und Buttersäure 12 und 10 Proc.

Je besser die Lösungen derselben Säure leiten, desto mehr neigen sich die Temperaturcurven (deren Abscissen die Leitvermögen, deren Ordinaten die Temperaturen sind) gegen die Abscissenaxen, und desto convexer sind sie gegen letztere. Die Leitvermögen k_t bei der Temperatur t sind nach der Formel $k_t = k_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$, wie folgt berechnet. p ist der Procentgehalt.

Ameisensäure.

p	4,943	9,549	20,343	29,827	39,946	50,021	59,960	70,064	89,023
$10^{11} k_0$	34855	48995	65292	69897	67136	58886	48254	36629	13047
$10^5 \alpha$	2871	2652	2431	2293	2180	2150	2092	1922	2001
$-10^8 \beta$	12447	10742	8783	7555	6633	6817	6659	3381	6006

Essigsäure.

p	4,33	9,79	20,79	30,46	37,80	49,37	58,32	67,50	90,87
$10^{12} k_0$	75227	94185	99500	84490	68346	46056	29567	16751	1279
$10^5 \alpha$	2887	2936	3009	3065	3237	3063	3099	3330	4360
$10^8 \beta$	-9137	-8453	-6589	-5578	-12094	+122	+797	+776	-8124

Propionsäure.

p	10,078	30,034	50,092	69,991
$10^{12} k_0$	69743	48491	21642	4809
$10^5 \alpha$	2848	3265	3504	3520
$10^8 \beta$	-6825	-3424	-527	+4153

Buttersäure.

p	5,024	10,067	20,011	30,040	50,041	70,014
$10^{12} k_0$	56046	63231	54500	42282	17645	3150
$10^5 \alpha$	2587	2703	3086	3104	3289	3648
$10^8 \beta$	-8184	-8912	-10115	-7571	-5112	+2008

¹⁾ Otten, Dissert. München 1887; Beibl. 12, 259. — ²⁾ Vergl. auch Hartwig, §. 775, der bei Ameisensäure kein Maximum findet.

Einfluss des Krystallwassers.

1) Versuche von F. Kohlrausch und von Trötsch.

F. Kohlrausch¹⁾ hatte gefunden, dass die Leitfähigkeit k von 766 Lösungen von Glaubersalz von 25,37 bzw. 24,67 Proc. Gehalt zwischen 15,95 und 80,1 bzw. 25, 64 und 83° der Formel entspricht:

$$\begin{aligned} 15,37 \text{ Proc.: } k &= 452 (1 + 0,0460 t + 0,0480 t^2), \\ 24,67 \text{ „ : } k &= 454 (1 + 0,0628 t + 0,03100 t^2). \end{aligned}$$

Ein Einfluss des Wendepunktes (33 bis 34°), bei dem das wasserhaltige Salz in der Lösung in wasserfreies übergeht, ist also nicht vorhanden. Ebenso unterscheiden sich die Curven der mit Krystallwasser krystallisirenden Salze MgSO_4 , ZnSO_4 , CuSO_4 , Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , BaCl_2 , ZnCl_2 , (LiCl) in ihrem Gange von denen der wasserfrei krystallisirenden Salze nicht wesentlich, so dass das Krystallwasser in der Lösung keinen Einfluss zu haben scheint²⁾.

2) Versuche von Trötsch³⁾.

Diese mittelst der Methode von F. Kohlrausch angestellten Versuche 767 weisen indess einen solchen Einfluss nach.

Die Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeiten der Lösungen von NaCl , KClO_3 , KNO_3 und NH_4Cl wachsen mit der Temperaturerhöhung bis über 40°. Ihre Differenzen für je 10° werden stetig grösser. Dann bleiben sie von 40 bis 80° nahe constant. Bei NaCl zeigt die Curve der Leitfähigkeit keine Aenderung der Krümmung, trotzdem sich $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ bilden kann. Bei mittlerem Procentgehalt sind die Temperaturcoefficienten am kleinsten. — Bei KCl sind die Temperaturcoefficienten bei niederen wie höheren Temperaturen nahezu constant und werden mit wachsender Concentration etwas kleiner. Bei K_2SO_4 und Na_2SO_4 bleiben sie über 30° constant; ein singulärer Punkt, wie für die Löslichkeit, zeigt sich bei letzterem Salze nicht, wie auch F. Kohlrausch gefunden.

Bei MgSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 , FeSO_4 wachsen aber die Differenzen der Leitfähigkeiten bis zu 30 oder 40° und nehmen dann stetig ab. Mit steigender Verdünnung werden ihre Temperaturcoefficienten kleiner. Sie krystallisiren bei niederen Temperaturen mit immer mehr Krystallwasser. Lösung von CaCl_2 von 19,2 Proc. Gehalt hat die grösste Leitfähigkeit. Dieselbe hat die kleinsten Temperaturcoefficienten. Sie nehmen mit der Temperaturerhöhung nur wenig zu. Bei keiner Lösung nehmen sie dabei ab, obgleich in der Lösung nach Rüdorff $\text{CaCl}_2 + 6\text{aq.}$ vorhanden ist.

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 28, 1879; 26, 201, 1885. — ²⁾ Vergl. Bouly, Ann. de chim. et phys. [6] 3, 13, 1884. — ³⁾ Trötsch, Wied. Ann. 41, 259, 1890.

Von Kupferchloridlösungen leitet diejenige mit 18,2 proc. Salzgehalt in 100 Wasser am besten, sie hat den kleinsten Temperaturcoefficienten, $\alpha_0 = 0,0184$, der auch am wenigsten mit der Temperatur zunimmt (von 0 bis 40° um $\Delta = 0,0010$); bei concentrirteren und bei verdünnteren Lösungen sind beide Werthe grösser (Salzgehalt in Procenten $p = 35,2$, $\alpha_0 = 0,0232$, $\Delta = 0,0038$; $p = 1,35$, $\alpha_0 = 0,0197$, $\Delta = 0,0032$).

Ueber 40° nehmen die Temperaturcoefficienten ab; für $p = 18,2$, 35,2, 1,35 ist α_{80} gleich 0,0168, 0,0266, 0,0215. Der Temperaturcoefficient sinkt dabei von 40 bis 80°, um 0,0026, 0,004, 0,0014, also für die bestleitende Lösung am wenigsten.

Die Farbe der erstgenannten Lösung ist an der Grenze von Grün und Blau. Bei allen Lösungen tritt ein Farbenwechsel bei derselben Temperatur, 40 bis 50°, ein, wo die Temperaturcoefficienten zu fallen beginnen; die blauen Lösungen werden grün und bei 80° olivenfarben, die grünen werden gelb. Zusatz von NaCl vergrössert die Temperaturcoefficienten, sie sinken auch über 40°, meist um so weniger, je mehr NaCl zugesetzt ist. Dies rührt davon her, dass die Temperaturcoefficienten des NaCl hierbei wachsen.

Zusatz geringer Mengen KCl steigert die Temperaturcoefficienten, bei grösseren Mengen nehmen sie, wie bei reinen KCl-Lösungen, ab. Bei höheren Temperaturen verhalten sich die Coefficienten wie bei Zusatz von NaCl. Mit wachsenden Mengen von KCl wird die Abnahme der Coefficienten von 40 bis 80° kleiner.

Dem entsprechend tritt bei Zusatz von NaCl und KCl der Farbenwechsel der Lösungen von Kupferchlorid schon bei niedriger Temperatur und intensiver ein, sie wirken wasserentziehend.

Wird der Kupferchloridlösung Salzsäure zugesetzt, welche Wasser entzieht, so werden von 40° an die Differenzen der Temperaturcoefficienten kleiner.

Kobaltchloridlösungen werden erst über 100° blau in Folge des Verlustes an Krystallwasser; bei denjenigen von grösserer Concentration, die noch bei 80° ihre Farben wenig ändern, sinken dem entsprechend die Temperaturcoefficienten nur wenig, sie bleiben bei verdünnteren Lösungen von 40° an nahezu constant. Dieselben werden von der concentrirtesten Lösung an mit der Verdünnung etwas kleiner und wachsen dann wieder, indess sind die Unterschiede gering.

Bei wachsendem Zusatz von NaCl werden die Temperaturcoefficienten immer grösser und fallen bei höheren Temperaturen weniger. Die Lösungen werden dabei bei niedrigeren Temperaturen schon blau. KCl wirkt ähnlich, nur schwächer, mit wachsendem Zusatz werden aber die Temperaturcoefficienten etwas kleiner.

Kaliumkupfersulfat, Kaliumzinksulfat, Kaliumkupferchlorid haben bei zunehmender Verdünnung grössere Temperaturcoefficienten, die bei höheren Temperaturen fallen. Sie sind dissociirt, bei höheren Tempera-

turen stärker, dann dürfte das Kaliumsalz die Molecüle von CuSO_4 , ZnSO_4 , CuCl_2 stärker entwässern.

Bei Lösungen von Salzen, die wasserfrei in Lösung sind, nehmen also die Temperaturcoefficienten nur mit der Temperatur zu, bzw. bleiben von einer bestimmten Temperatur an constant. — Hydratlösungen von Salzen zeigen anfangs beim Erwärmen ebenfalls ein beschleunigtes Wachsen der Leitfähigkeit bis zu einer bestimmten Temperatur; wo sich die Wassermolecüle vom Salz abspalten, sinken aber die Temperaturcoefficienten. Die Curve der Leitfähigkeit zeigt einen Wendepunkt. — Das abweichende Verhalten des Chlorcalciums beruht wohl auf einer Entwässerung schon bei niederen Temperaturen. Auch dürfte die grosse Abnahme der Zähigkeit der Lösungen bei höheren Temperaturen, welche die Leitfähigkeit vermehrt, die Wirkung der Entwässerung verdecken.

Ein Einfluss des Krystallwassers auf die Leitfähigkeit ist hierbei wohl nicht zu verkennen.

Leitvermögen übersättigter Salzlösungen.

Die concentrirtesten Lösungen von Zinkvitriol bei den Untersuchungen 768 von Beetz (§. 714) waren übersättigt, indess zeigten die Widerstandscurven für dieselben keine Störung.

Nach F. Kohlrausch¹⁾ ergaben sich bei den Temperaturen t die Leitvermögen zweier heiss gesättigter (übersättigter) Lösungen von Salmiak und essigsaurem Natron:

	NH_4Cl				$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$		
$t = 75,7^\circ$	80,6 ⁰	87,0 ⁰	70 ⁰	74 ⁰	79 ⁰	94 ⁰	
$10^8 k = 8520$	8850	9250	890	960	1070	1330	

so dass die Aenderung für 1° 0,007 und 0,017 von dem Leitvermögen bis 80° beträgt. Ein Sprung beim Anskrystallisiren findet nicht statt. Verlängert man die etwa für 18° gültige Curve der Leitfähigkeiten bis zu diesen hohen Gehalten, so erhält man $\Delta k/k_{18} = 0,013$ und 0,16, so dass also der Salmiak sich ganz normal verhält, das essigsaure Natron eine relativ zu kleine Leitfähigkeit dabei zeigt (wohl in Folge der Zähigkeitsänderung, siehe später).

Diese Versuche sind von Heim²⁾ bestätigt worden. Bei Bestimmung der Leitvermögen mittelst der Methode von F. Kohlrausch ergab sich bei Lösungen der Sulfate von Zink (65,01 Thle. Salz auf 100 Thle. Wasser), Natriumsulfat (19,04 Thle.), Natriumcarbonat (45,87 Thle.), Calciumchlorid (71,10 Thle.) ebenfalls bis zum Erstarren kein Sprung in den Widerstandscurven. Die Salze müssen also in dem Lösungswasser bis zum Erstarrungspunkte in dem Zustande verbleiben, den sie bei höheren Temperaturen besitzen.

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 28, 1879. — ²⁾ Heim, Wied. Ann. 27, 643, 1886.

Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen.

I. Bestimmungen von R. Lenz¹⁾.

769 Vermittelst der Brückenmethode mit Sinusinductor. Die Lösungen befanden sich in einem U-förmigen Rohre von etwa 50 ccm Inhalt, dessen Enden durch eingeschlifene Glasstöpsel mit einer feinen Durchbohrung geschlossen waren. In dieselben waren ausserdem dicke Platindrähte eingekittet, an welchen spiralförmige, platinirte Platinplatten von etwa auf beiden Seiten zusammen 20 qcm Oberfläche als Elektroden hingen, und die mit Quecksilbernäpfen oberhalb der Stöpsel communicirten.

m bezeichnet die Zahl der Molecüle des Salzes in einem Liter der Lösung, v die Stärke des zur Lösung verwendeten Alkohols in Volumprocenten bei 12,5°, L das Leitvermögen, $\varrho = 4 \cdot 10^5 m/L$ den äquivalenten Leitungswiderstand. So ergibt sich:

Alkoholische Lösungen.

Jodkalium, K_2J_2 .

$m = 1/4$	$v = 0$	5,9	16,2	26,3	37,0	46,8	56,9	66,4	73,5		
	$L =$	1151	1002	766	598	484	415	386	326	295	
	$\varrho =$	86,9	99,8	130,5	167,2	206,6	236,1	271,4	306,4	337,4	
	$v = 0$	5,5	10,7	19,2	29,7	40,4	49,6	58,8	69,8		
	$L =$	1149	1012	868	712	557	459	403	358	312	
	$\varrho =$	87,0	98,8	115,2	140,4	179,5	218,2	247,9	279,6	320,8	
$m = 1/8$	$v = 0$	5,5	10,7	19,2	29,7	40,4	49,6	58,8	69,8	79,4	
	$L =$	605	511	443	360	278	218	205	180	161	143
	$\varrho =$	82,7	97,9	112,8	139,1	180,0	215,7	244,2	277,7	310,8	350,5
$m = 1/16$	$v = 0$	5,5	10,7	19,2	29,7	40,4	49,6	58,8	69,8	79,5	
	$L =$	313	273	232	187	141	118	104	93	84	77
	$\varrho =$	79,9	91,8	107,8	134,0	176,7	212,2	239,4	267,8	297,4	325,4
$v = 0^2)$	$m = 16/64$	$12/64$	$8/64$	$4/64$	$3/64$	$2/64$					
	$L =$	1151	888	605	313	241	162				
	$\varrho =$	86,9	84,4	82,7	79,9	77,9	77,0				

Alle Versuche sind auf 18° reducirt. Der Temperaturcoefficient ergab sich für eine Lösung in Alkohol von 73,5 Proc. gleich 0,0272, von 79,5 Proc. 0,0257, von 0 Proc. (F. Kohlrausch) 0,0206.

Jodnatrium, Na_2J_2 .

$m = \frac{1}{4}$	$v =$	0	0	5,9	16,2	26,3	37,0	46,8	56,9
	$L =$	921	928	799	615	479	392	346	317
	$\rho =$	108,6	107,8	125,1	162,6	208,6	254,9	289,4	315,9
	$v =$	66,4	73,5	86,3	94,2				
	$L =$	284	265	227	186				
	$\rho =$	849,9	377,0	441,2	517,2				

¹⁾ R. Lenz, Mém. de St. Petersb. [7] 30 1882; Beibl. 7, 399. — ²⁾ Wässrige Lösung.

Kohlensaures Kali, K_2CO_3 .

$m = \frac{1}{2}$	$v = 0$	5,9	16,2	26,3	37,0
	$L = 1680$	1342	973	691	495
	$\varrho = 123,4$	149,0	205,6	288,2	404,4

Chromsaures Kali, K_2CrO_4 .

$m = \frac{1}{2}$	$v = 0$	5,9	16,2	26,3
	$L = 1713$	1445	1024	738
	$\varrho = 116,8$	138,4	195,2	271,0

Pikrinsäure, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

$m = \frac{1}{4}$	$v = 0$	5,5	10,7	19,2	29,7	40,4	49,6	58,8
	$L = 1351$	1175	1034	852	675	516	416	349
	$\sigma = 74,0$	85,1	96,7	117,4	148,2	193,7	239,0	294,7
	$v = 69,8$	79,5	89,5					
	$L = 265$	197	128					
	$\varrho = 376,7$	507,1	780,8					

Der Temperaturcoefficient der letzten Lösung ist 0,0200, der einer wässerigen Lösung 0,0196.

Jodcadmium, CdJ_2 .

$m = \frac{1}{4}$	$v = 0$	5,5	10,7	19,2	29,7	40,4	49,6
	$L = 20$	173	142	111	82	63	53
	$\varrho = 489,9$	577,0	703,5	900,0	1228,7	1590,3	1893,1
	$v = 58,8$	69,8	79,5	89,5			
	$L = 47$	43	38	31			
	$\varrho = 2101,9$	2329,5	2567,3	3231,0			
$m = \frac{1}{2}$	$v = 0$	6,0	15,2	23,3	34,5	43,7	56,2
	$L = 333$	281	213	174	130	109	90
	$\varrho = 599,6$	712,8	941,2	1149,8	1536,2	1828,8	2210,4
	$v = 65,0$	75,4	85,1	93,5			
	$L = 82$	74	66	49			
	$\varrho = 2442,8$	2705,8	3057,0	4010,0			
$m = 1$	$v = 0$	6,0	15,2	23,3	34,5	43,7	56,2
	$L = 555$	454	346	300	224	191	156
	$\varrho = 720,8$	881,2	1142,8	1333,6	1788,4	2098,0	2566,1
	$v = 65,0$	75,4	85,1	93,5			
	$L = 142$	128	115	85			
	$\varrho = 2816,0$	3124,0	3485,6	4730,8			

Der Temperaturcoefficient der Lösung $v = 0$ ist gleich 0,0260, der Lösung $v = 69,8$ gleich 0,0286.

Bei verdünnteren Lösungen wurden in ein 17 mm weites, 55 mm hohes Glasrohr zwei parallele, etwas cylindrisch concave, platinirte Platinelektroden eingesenkt. Die Versuche damit ergaben:

$m = \frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$
$v = 0$	0	34,5	65,0	93,5	0	34,5	65,0	93,5	0
$L = 204$	134	42	26	16	86	32	15	10	134
$\rho = -$	374,1	1184,6	1881,4	3051,0	290,1	982,6	1663,5	2526,8	373,9

Pikrinsäurelösung in Aether leitet äusserst schlecht.

Bei Vergleichung der Widerstände gleich dichter, wässeriger und alkoholischer Lösungen bestätigt sich die Behauptung Matteucci's nicht, nach welcher ihre Widerstände R gleich sein sollten. So sind z. B. dieselben, wenn d die Dichte ist:

Jodkalium					Jodcadmium	
$d = 1,030$			$d = 1,015$		$d = 1,139$	
$v = 0$	25,8	0	10,7	36,0	0	83,0
$R = 165$	160	322	225	202	299	937

Für Lösungen von Jodkalium und Jodnatrium, welche $\frac{1}{4}$ Molecül Salz enthalten, ist bis zu 70 proc. Alkoholgehalt der Widerstand:

$$R = 100 (1 + bv),$$

wo für K_2J_2 $b = 0,03663$, für Na_2J_2 $b = 0,03434$ ist. Ueber 70 Proc. steigt die Curve für K_2J_2 schneller. Auch für Pikrinsäure fällt die Curve bis 35 Proc. mit den Curven für reine Salze zusammen, steigt dann aber sehr viel schneller. Bei chromsaurem und kohlensaurem Kali ist der Verlauf der Curve der gleiche; sie steigt bis 35 Proc. sanft an. Die Curve für Jodcadmium steigt ebenso bis etwa 40 Proc. sanft an, biegt sich dann etwas der Abscissenaxe zu bis etwa 65 Proc. und steigt wiederum stark an.

Ferner ist der Einfluss des Alkoholgehaltes auf den Widerstand von Jodkaliumlösung von ihrem Salzgehalte fast unabhängig. Ist der Widerstand der wässerigen Lösungen je gleich 100 gesetzt, so ist der der Lösungen von gleichem Alkoholgehalte gleich.

Bis zu einem Gehalte von $\frac{1}{4}$ Molecül, von 8,3 Proc., wachsen die Widerstände dem Alkoholgehalte der Lösungen proportional. Bei Jodcadmium fallen die Curven für verschiedene Alkoholgehalte nicht zusammen. Mit wachsendem Salzgehalte steigt der Widerstand immer stärker an.

II. Bestimmungen von Vicentini¹⁾.

770 Nach der Brückenmethode von F. Kohlrausch mit einem Eisen-nadelgalvanometer von Bellati. Die Leitfähigkeiten berechnen sich nach der Formel $k = \lambda m - \lambda' m^2$, wo $m = 10 \cdot ps/A$ ist, p der Procentgehalt der Lösung, s ihr specifisches Gewicht, A das Moleculargewicht der gelösten Substanz ist, wie folgt:

¹⁾ Vicentini, Mem. di Torino [2] 36, 1884; Beibl. 9, 131.

	NH ₄ Cl	LiCl	MgCl ₂	CaCl ₂	CuCl ₂	CdCl ₂	ZnCl ₂
in Alkohol $\lambda \cdot 10^8$	170,2	167,5	67,3	47,2	15,0	11,3	6,4
$\lambda' \cdot 10^8$	484	530	238	124	20	18	—
in Wasser $\lambda \cdot 10^8$	954	701	719	750	—	365	681

Die Zahlen für wässrige Lösungen sind die von F. Kohlrausch mit Ausnahme der für Chlorzink (nach Lenz) und Chlorcadmium (nach Grotrian).

Die Leitfähigkeiten der alkoholischen Lösungen sind also viel kleiner, und die Reihenfolge ist nicht dieselbe, wie für die wässrigen. Auch bei den verdünnten Lösungen wächst die Leitfähigkeit langsamer als die Concentration. Bei den leicht löslichen Salzen (LiCl, CuCl₂) erreicht sie ein Maximum. — Die Temperaturcoefficienten sind etwas kleiner, als bei wässrigen Lösungen und nähern sich bestimmten Grenzen. So ist für die Temperaturgrenzen 18 und 25° im Mittel bei

	LiCl	NH ₄ Cl	CaCl ₂	
<i>m</i>	2,894—0,041	0,089—0,025	1,034—0,048	
10 ⁴ Δ <i>k</i> / <i>k</i> ₁₈	263—165	146—162	141—122	
	MgCl ₂	ZnCl ₂	CdCl ₂	CuCl ₂
<i>m</i>	0,150—0,050	0,913—0,252	0,145—0,075	6,654—0,110
10 ⁴ Δ <i>k</i> / <i>k</i> ₁₈	108—105	191—194	171—191	321—105

Bei LiCl und NH₄Cl, ZnCl₂ und CdCl₂, sowie MgCl₂ und CuCl₂ sind also die Grenzen bei gewisser Verdünnung nahe die gleichen.

Eine einfache Beziehung zwischen der Löslichkeit der Salze in Alkohol und ihrer Leitfähigkeit existiert nicht.

III. Bestimmungen von Stephan¹⁾.

Nach der Methode von F. Kohlrausch. Das Leitvermögen alkoholisch-wässriger Lösungen von NaCl, Cl, LiCl, NaJ, KJ wächst mit steigendem Salzgehalt langsamer, als das wässriger Lösungen. Das erstere lässt sich aus letzterem durch einen für alle Salze gleichen Factor darstellen, welcher nur vom Lösungsmittel abhängt. Dies stimmt mit den Versuchen von Vicentini nicht überein.

IV. Bestimmungen von Fitzpatrik²⁾.

Bei einem Gehalte an n Äquivalenten Kupfervitriol in 250 ccm der Lösung ist die Leitfähigkeit $10^{-7}\lambda_a$ der alkoholischen und $10^{-7}\lambda_w$ der wässrigen Lösung:

n	$1/20$	$1/40$	$1/80$	$1/160$	$1/320$	$1/640$	$1/1280$	$1/2560$
λ_a	7273	4820	3055	1939	1178	729	430	259
λ_w	15574	8736	4634	2446	1307	689	364	—

¹⁾ Stephan, Wied. Ann. 17, 673, 1882. — ²⁾ Fitzpatrik, Rep. Brit. Ass. 1886; Beibl. 11, 647.

Die Widerstände sind also verschieden. Der Temperaturcoefficient für die Lösung von $\frac{1}{40}$ Aeq. in 250 ccm Alkohol ist 0,00102, in Wasser 0,0025. Bei der wässerigen Lösung ist die Leitfähigkeit nahe proportional der Concentration, bei der alkoholischen scheint sie etwas langsamer anzusteigen.

Bei Lösungen von Salzen¹⁾, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, LiCl , LiNO_3 , Fe_2Cl_6 , HgCl_2 , MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{2560}$ Aeq. in 500 ccm Alkohol sind die Leitfähigkeiten nach Abzug der Leitung des Lösungsmittels nicht dem Salzgehalte proportional und ändern sich von Salz zu Salz. Für die Lithiumsalze sind sie etwa von gleicher Grössenordnung, aber etwa 10 bis 20 mal so gross, als für die correspondirenden Lösungen der anderen Salze (vergl. Vicentini, §. 770). — Aehnliches gilt für Lösungen in Methylalkohol, wobei indess die Lithiumsalze etwa nur doppelt so gut leiten, als die Calciumsalze.

V. Leitfähigkeit von wässerigen und alkoholischen Lösungen von Phenol und Oxalsäure nach Hartwig²⁾.

773 Nach der Methode von F. Kohlrausch bis zu etwa 40 bis 41°C.

Bei steigendem Procentgehalt p an Phenol in 100 Thln. der alkoholischen Lösung steigt die Leitfähigkeit k erst schnell, von $p = 0$, wo $k_{18} 10^{10} = 8,9$ ist, dann langsamer bis zu $p = 0,7$ Proc., wo $k_{18} 10^{10}$ etwa $= 10$ ist. Darauf fällt sie erst schnell, so dass sie bei $p = 3$ Proc. schon etwas kleiner ist, als bei reinem Alkohol, und dann sinkt sie proportional dem Gehalt an Phenol bis $k_{18} 10^{10} = 0,1249$ für $p = 100$ ist. Der Temperaturcoefficient des Phenols ist $\alpha = 187,9 \cdot 10^{-3}$; für die Lösungen von $p = 0,17$ bis $p = 61,6$ steigt $10^3 \alpha$ von 20,86 bis 35,41. Bei Anwendung eines Alkohols von der Leitfähigkeit 6,2876 ergaben sich analoge Resultate.

In wässerigen Phenollösungen steigt die Leitfähigkeit mit zunehmendem Procentgehalt an Phenol stetig von $k_{18} 10^9 = 1,74$ für $p = 0$ bis 6,9698 für $p = 4,035$, und zwar etwas schneller als der Procentgehalt (im Gegensatze zu den übrigen Lösungen). Der Temperaturcoefficient α steigt von $p = 0,9909$ bis $p = 4,035$ von $38,96 \cdot 10^{-3}$ bis $67,40 \cdot 10^{-3}$.

Alkoholische Lösungen von Oxalsäure leiten bei 18° bei wachsendem Gehalte an derselben erst abnehmend besser bis zu $p = 3$ Proc., dann wächst die Leitfähigkeit etwas schneller, als der Procentgehalt. So ist z. B. bei etwa 18° für $p = 0,715$; 2,300; 4,450; 9,00; $k 10^{10} = 37,411$; 58,904; 91,135; 186,571. Die Temperaturcoefficienten α sind dabei 173, 197, 203,9, $160,98 \times 10^{-4}$. Sie nehmen erst etwas zu, dann wieder etwas ab.

¹⁾ Fitzpatrik, Phil. Mag. [5] 24, 377, 1887; Beibl. 12, 256. — ²⁾ Hartwig, Programm d. K. Kreisrealschule zu Nürnberg 1886.

Leitfähigkeit von Lösungen von Chlorwasserstoff in Kohlenwasserstoffen, Aether und Alkoholen. Bestimmungen von Kablukoff¹⁾.

Nach der Methode von F. Kohlrausch.

774

Die Lösungen befanden sich in Probirröhrchen, in welche 50 mm lange, 10 mm breite Platinelektroden in einem durch Glastropfen fixirten Abstände von etwa 1 mm eintauchten.

Die molecularen Leitfähigkeiten μ von Lösungen von 1 Gramm-molecul HCl in v Litern der Lösungsmittel sind die folgenden, ebenso die Widerstände in Ohm:

	v	γ		v	Widerstand in Ohm
In Wasser	∞	394	In Benzol	4,3	$12 \cdot 10^6$
„ Methylalkohol . . .	97,2	117	„ Xylol	2,5	$72 \cdot 10^6$
„ Aethylalkohol . . .	100,0	27,1	„ Hexan	12,5	$48 \cdot 10^6$
„ Propylalkohol . . .	35,5	9,7	„ Aether	2,5	$14 \cdot 10^6$
„ Isobutylalkohol . . .	136,3	4,0			
„ Isoamylalkohol . . .	25,4	1,25			
„ Aether	3,5	0,0439			

Die moleculare Leitfähigkeit μ von HCl in Aether nimmt mit der Verdünnung ab ($v = 0,88 - 3,52$, $10^6 \mu = 60,7 - 39,0$). Aehnlich verhalten sich die Lösungen in Amylalkohol. Die grösste Leitfähigkeit unter den alkoholischen Lösungen hat die in Methylalkohol ($v = 6,56 - 97,16$, $\mu = 95,3 - 117,06$); die der Lösungen in Aethylalkohol ist viermal, in Isobutylalkohol 30 mal so klein. Sie nimmt bei diesen mit der Verdünnung zu.

Die moleculare Leitfähigkeit von HCl in reinem Isoamylalkohol nimmt mit der Verdünnung ab ($v = 3,42 - 25,42$, $\mu = 1,79 - 1,25$), die von HCl in wässerigem Amylalkohol mit 1,08 Proc. Wasser ändert sich nicht mit der Verdünnung, die mit 5,5 Proc. Wasser steigt ($v = 2,04 - 18,76$, $\mu = 2,84 - 3,13$). Mit der Zeit ändert sich die Leitfähigkeit der Lösung in Amylalkohol nicht. Die Leitfähigkeit von HCl in Wasser wird durch Zusatz von Alkohol vermindert, so durch 6 Gewichtsprocente um 20 Proc.

Die Leitfähigkeiten von wässerigen Lösungen von H_2SO_4 , Mono- und Trichloressigsäure verhalten sich ebenso, namentlich wirken die ersten Zusätze von Alkohol. Die Leitfähigkeit von Schwefelsäure sinkt bei Zusatz von 10 Proc. Alkohol um 28 bis 33, bzw. von 20 Proc. um 44 bis 51 Proc. In verdünnten Lösungen wirkt der Zusatz von Alkohol stärker.

¹⁾ Kablukoff, Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 429, 1889; Beibl. 14, 49. Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 23, 391, 1891; Beibl. 15, 775.

Leitfähigkeit von Lösungen von fetten Säuren in verschiedenen Alkoholen. Bestimmungen von Hartwig¹⁾.

775 Mittelst der Methode von F. Kohlrausch.

Die molekularen Leitfähigkeiten μ_{18} bei 18° und die Temperaturcoefficienten α sind für den Gehalt von p g in 100 g der Lösung, bzw. von m Grammoleculen im Liter der Lösung:

p	m	$\mu_{18} \cdot 10^9$	$\alpha \cdot 10^3$	p	m	$\mu_{18} \cdot 10^9$	$\alpha \cdot 10^3$
Oxalsäure in Aethylalkohol.				Ameisensäure in Aethylalkohol.			
0,72	0,064	62,4	17,3	1,91	0,322	2,05	—
2,30	0,206	30,0	19,7	5,05	0,888	1,05	20,0
4,45	0,404	22,8	20,4	9,52	1,701	0,95	21,0
9,00	0,838	28,3	16,1	15,20	2,774	1,06	20,8
Ameisensäure in Methylalkohol.				18,24	3,343	1,31	20,2
4,88	0,847	3,8	17,4	22,09	4,119	1,63	20,1
19,08	3,533	2,7	18,4	27,72	5,282	1,92	17,1
24,30	4,610	2,6	18,8	63,96	14,079	3,38	15,3
38,12	7,658	2,2	20,6	100,00	26,517	2,44	18,2
66,87	14,924	3,5	17,2	Ameisensäure in Wasser.			
(80)		(3,8)	(15,8)	4,03	0,885	487,09	20,7
100,00	26,517	2,4	18,2	7,79	1,726	340,68	27,2
Essigsäure in Methylalkohol.				14,35	3,233	254,31	27,7
6,44	0,900	1,83	14,7	28,18	6,547	151,91	26,3
20,27	2,945	0,71	23,8	55,21	13,545	55,54	22,7
33,55	4,738	0,45	31,2	Essigsäure in Amylalkohol.			
50,50	7,982	0,23	59,3	5,92	0,845	0,0277	24,0
Essigsäure in Aethylalkohol.				16,63	2,431	0,0109	15,2
6,29	0,876	0,19	29,1	44,21	6,913	0,0108	23,9
25,00	3,672	0,07	30,3	53,64	8,593	0,0099	23,8
47,08	7,341	0,04	31,6	Buttersäure in Amylalkohol.			
75,70	12,784	0,02	12,1	6,19	0,609	0,033	15,0
Buttersäure in Methylalkohol.				28,56	2,768	0,014	16,8
11,88	1,101	0,87	12,5	37,53	3,521	0,010	15,6
23,27	2,207	0,42	29,4	Buttersäure in Wasser.			
43,66	4,278	0,20	23,3	9,68	1,107	96,13	36,1
Buttersäure in Aethylalkohol.				19,43	2,226	39,05	35,2
12,01	1,111	0,117	24,9	35,82	4,098	13,37	31,1
23,30	2,206	0,066	31,1				
41,46	4,064	0,028	28,6				

¹⁾ Hartwig, Wied. Ann. 33, 58, 1888; 43, 839, 1891.

Im Allgemeinen ist bei gleichem Procentgehalte die Leitfähigkeit um so kleiner, je grösser bei gleichem Kohlenstoffgehalte des Lösungsmittels der der Säure, und je grösser bei gleichem Kohlenstoffgehalte der Säure der des Lösungsmittels ist. Das Maximum der Leitfähigkeit tritt um so früher ein, je kohlenstoffreicher die Säure, bzw. das Lösungsmittel ist.

Dem Minimum der molecularen Leitfähigkeit entspricht das Maximum des Temperaturcoefficienten.

Die Ameisensäure, obgleich ein reiner, flüssiger Leiter, leitet für sich 16 000mal besser, als concentrirte Essigsäure, sie zeigt, in Methyl- und Aethylalkohol gelöst, kein deutliches Maximum der Leitfähigkeit; sie nimmt also eine Ausnahmestellung ein, was dem Fehlen der Methylgruppe CH_3 in ihr vielleicht zuzuschreiben ist.

Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen bei Zusatz schlechter Leiter nach E. Wiedemann, Lüdeking, Arrhenius, Fitzpatrick und von Tietzen-Hennig.

E. Wiedemann¹⁾ verdünnte 50, 100, 250 ccm einer Lösung von 776 10 Thln. $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{ aq.}$ in 100 Thln. Wasser durch Zusatz von Wasser oder Glycerin auf 100 ccm, so dass die Lösungen in gleichen Volumen gleich viel Salzmoecüle enthielten. Das Verhältniss der nach der Wheatstone'schen Methode bestimmten Leitungswiderstände, denen wir das Verhältniss der entsprechenden Reibungswiderstände beifügen, betrug:

	Leitungswiderstände		Reibungswiderstände	
	Wasser	Glycerin	Wasser	Glycerin
50 ZnSO_4 . . .	1	: 12,1	1	: 68,7
100 ZnSO_4 . . .	1	: 9,52	1	: 29,8
250 ZnSO_4 . . .	1	: 3,68	1	: 6,15

Die Glycerinlösungen besitzen also einen grösseren Widerstand, um so mehr, je kleiner der Salzgehalt ist. Wurden 50 g $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{ aq.}$ einmal in 500 ccm Wasser, dann in 50 ccm Wasser und 450 ccm Glycerin gelöst, so verhielten sich

die Leitungswiderstände wie 1 : 109
 „ Reibungswiderstände „ 1 : 86,2.

Beide Werthe sind also nicht einander proportional.

Die specifischen Widerstände von Lösungen von 6,625 g Kupfervitriol in 500 ccm Wasser oder 500 ccm Glycerin waren nach Fitzpatrick (l. c.) 8,87 und 27,85 Ohm, während die Widerstände des Wassers und Glycerins 12,800 und 181,000 Ohm waren.

¹⁾ E. Wiedemann, Wied. Ann. 20, 537, 1883.

- 777 Gelatinehaltige Lösungen von Zinkvitriol ($\text{ZnSO}_4 + 7 \text{ aq.}$) in Wasser besitzen auch nach Lüdeking¹⁾ eine geringere Leitfähigkeit k , als rein wässrige und die Verminderung ist bei wachsendem Gelatinegehalt grösser. So sind z. B. bei den Temperaturen t , den procentischen Gehalten S an Salz und G an Gelatine die Werthe k und die Temperaturcoëfficienten $\alpha = (k_{90} - k_{20})/k_{20}$:

t	$S = 2 \text{ Proc.}$			$S = 5,4 \text{ Proc.}$			$S = 10 \text{ Proc.}$		
	$G = 0$	25	50	0	25	50	0	25	50
5	0,741	0,469	—	0,757	0,305	0,143	0,617	0,303	—
15	0,990	0,653	—	0,990	0,424	0,207	0,847	0,441	0,129
30	1,351	0,892	0,227	1,316	0,609	0,322	1,149	0,613	0,188
60	2,174	1,587	0,490	2,000	1,020	0,575	1,724	1,000	0,338
90	2,572	2,127	0,725	2,381	1,210	0,787	2,000	1,282	0,476
α	1,315	1,894	3,341	1,143	1,551	2,293	1,121	1,589	2,152

Aus diesen Resultaten folgt, dass beim Uebergang der Gelatine-lösung aus dem festen in den flüssigen Zustand beim Erwärmen kein Sprung in der Leitfähigkeit eintritt und die Temperaturcoëfficienten mit wachsendem Gelatinegehalt grösser werden. Nur bei sehr geringem Gelatinegehalt erscheinen sie von demselben unabhängig, wie Arrhenius²⁾ beobachtet hat.

- 778 Nach von Tietzen-Hennig³⁾ ist ebenfalls die Leitfähigkeit gelatinehaltiger Zinksulfatlösungen nach Abzug der Leitfähigkeit des Lösungsmittels, Wasser und Gelatine, kleiner als die der gelatinefreien Lösungen. Die Werthe ergaben sie z. B. bei Gehalten von 0,045 g Gelatine und 0,053 g ZnSO_4 bis 0,155 g Gelatine und 0,128 g ZnSO_4 in der Volumeneinheit im Verhältniss von 1 : 0,78, bzw. 0,64.

Berechnet man nach der von Maxwell gegebenen Formel für Mischungen von leitenden Lösungen mit Nichtleitern die Leitfähigkeit, so ist sie kleiner als nach dieser Berechnung (um 7 bis 23 Proc.).

Ähnliche Resultate ergaben sich bei Mischungen von Zinksulfatlösung mit Gyps, auch mit Flusssand. Der Unterschied ist um so grösser, je grösser das Volumen der zugesetzten Stoffe in der Volumeneinheit ist.

Der Temperaturcoëfficient des Widerstandes ist für die gypshaltige Lösung nach v. Beetz⁴⁾ nahe der gleiche, wie für die angewandte Lösung.

- 779 Arrhenius⁵⁾ bestimmte die Leitfähigkeit wässriger Lösungen, welche x Volumprocente eines schlechten oder Nichtleiters enthalten. Sie konnte durch die Interpolationsformel $l = l_0 (1 + ax + bx^2 \dots)$ oder

¹⁾ Lüdeking, Wied. Ann. 37, 172, 1889. — ²⁾ Arrhenius, Öfvers. af k. Vetensk. acad. Förhandl. 1885, p. 121. — ³⁾ v. Tietzen-Hennig, Wied. Ann. 35, 467, 1888. — ⁴⁾ v. Beetz, Wied. Ann. 26, 20, 1885; ähnlich von Tietzen-Hennig. — ⁵⁾ Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 487, 1892.

da nach den Versuchen nahezu $b = \frac{1}{4}a$ ist, durch $l = l_0 (1 - \frac{1}{2}ax)^2$ dargestellt werden.

Bei Gehalten x und y an zwei Nichtleitern bestätigt sich, wenn $x + y < 1$ ist, die Formel

$$l = l_0 (1 - \frac{1}{2}ax - \frac{1}{2}by)^2,$$

so für $\frac{1}{40}$ Normal-Chlorkaliumlösung mit 5 Proc. Methyl-, Aethyl-, Isopropylalkohol, Aether und Aceton, und Lösungen mit 5 Proc. Isopropylalkohol und dazu 5 Proc. Methyl-, Aethylalkohol, Aether, Aceton, sowie für Lösungen von $\frac{1}{4}$ Normal-Bromkaliumlösung mit 3,14 Proc. Rohrzucker und dazu 5 Proc. der eben genannten Alkohole.

Die Werthe a sind etwas variabel, aber innerhalb gewisser Gruppen nahe constant. Diese Gruppen sind: I. Starke Säuren und Basen (HCl, HNO₃, KOH; II. KCl, KBr, KJ, KNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃, NaNO₃, NaC₂H₃O₂); III. K₂SO₄, Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, K₂CO₃, Na₂CO₃; IV. BaCl₂, CaN₂O₆, SrCl₂, ZnN₂O₆, ZnBr₂, CuCl₂, CuN₂O₆. So ist a für die verschiedenen Gruppen im Mittel und einige andere Stoffe bei Zusatz von:

	Methyl- alkohol	Aethyl- alkohol	Isopropyl- alkohol	Aether	Aceton	Rohr- zucker
.	16,2	18,8	20,3	16,3	15,6	24,3
.	17,5	23,4	25,6	19,9	16,2	29,9
.	19,2	25,1	27,7	21,4	19,0	33,4
.	18,0	23,9	26,9	20,9	16,7	30,9
SO ₄ $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{200}$	22,4—21,5	25,5—25,3	26,6—26,7	22,5	24,2	—
alsäure $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{100}$	23,1—18,2	26,1—21,0	26,9—23,0	22,3—19,3	23,5—18,3	30,3—28,1
osphorsäure $\frac{1}{100}$	27,5	31,0	32,5	28,9	29,8	27,5
eisensäure $\frac{1}{4}$	26,2	27,9	28,6	26,7	—	32,7
igsäure $\frac{1}{2}$	28,8	30,2	33,0	29,7	34,3	—
insäure $\frac{1}{4}$	30,2	33,4	34,3	30,6	32,8	32,4
Cl ₂ $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{60}$	23,8—22,4	30,5—28,2	32,8—30,9	26,3—24,6	22,1—20,8	(34,8) ¹⁾
Br ₂ $\frac{1}{20}$	23,0	28,2	—	25,2	20,5	35,4
I ₂ $\frac{1}{20}$	25,9	33,3	35,3	—	24,2	41,0
IC $\frac{1}{10}$	28,6	35,6	38,4	33,5	29,4	38,9
Cl ₂ $\frac{1}{8}$	29,6	36,7	—	—	—	—
IO ₄ $\frac{1}{20}$	26,5	35,0	—	32,1	27,2	37,1
O ₄ $\frac{1}{20}$	26,0	34,7	—	31,9	28,1	36,9
O ₄ $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{200}$	31,0—29,7	40,9—30,1	44,0—35,4	37,4—28,7	35,7—22,6	—
O ₄ 1,5— $\frac{1}{100}$	31,1—26,3	40,0—35,3	41,6—42,4 ²⁾	36,4—32,9	34,2—27,3	35,8—36,7

Hieraus folgt: Die Leitfähigkeit wird durch Zusatz der Nichtleiter vermindert. Die Verminderung ist je nach der Natur der Elektrolyten und Nichtleiter zwischen 1,5 bis 4 Proc. des Leitvermögens der reinen wässrigen Lösung. Im Allgemeinen ist a für concentrirte Lösungen

¹⁾ Für die geringste Concentration. — ²⁾ Für $\frac{1}{10}$.

grösser, namentlich bei CuSO_4 , CdSO_4 , Weinsäure. Für die Gruppen I und II, auch bei $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ist die Aenderung von α sehr gering. Bei demselben Nichtleiter ist α der Reihe nach für die Gruppen I, II, IV, III grösser. In demselben Verhältniss vermindert sich der Dissoziationsgrad (s. über die hier erwähnten Dissoziationsverhältnisse Bd. II). — Für die stärkst dissociirten Körper wirkt 1 Proc. der folgenden Nichtleiter der Reihe nach stärker: Aceton, Methylalkohol, Isopropylalkohol, Rohrzucker. Für die Sulfate von Mg, Zn, Cu, Cd und schwache Säuren gilt die Reihe nicht, da bei ihnen Aceton stärker wirkt als Methylalkohol und zuweilen Aether; Isopropylalkohol und auch Aethylalkohol stärker als Rohrzucker. Bei grossen Verdünnungen nähert sich die Reihenfolge der bei den stark dissociirten Körpern.

Die wenig dissociirten Körper sind wegen ihres sehr verschiedenen Dissoziationsgrades bedeutend von einander verschieden. Ist eine Substanz, wie Oxalsäure ($1/100$), als eine fast vollkommen dissociirte einbasische Säure zu betrachten, indem der zweite Wasserstoff fast völlig zurücktritt, so nähert sie sich den stark dissociirten Säuren HCl , HNO_3 , Schwefelsäurelösung, ebenso concentrirte Oxalsäurelösung ($1/3$) erleidet eine grössere Einwirkung von den Nichtleitern, die wenig von der Concentration abhängt. Noch stärker ist die Einwirkung der Nichtleiter auf die sehr schwachen Säuren H_3PO_4 , HCOOH , $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, $\text{HC}_4\text{H}_5\text{O}_6$.

Unter den schwach dissociirten Salzen wirken die Nichtleiter viel stärker auf Sulfate, als für gleich concentrirte Salzlösungen die einbasischen Säuren. CdJ_2 wird stärker beeinflusst, als die stärker dissociirten CdCl_2 und CdBr_2 , noch stärker das wenig dissociirte $\text{CuC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und HgCl_2 . MgSO_4 , ZnSO_4 , CuSO_4 , welche elektrolytisch einander nahe stehen, haben bei mittleren Verdünnungen ähnliche Werthe für α , für das wenig dissociirte CdSO_4 ist α wesentlich grösser.

Die Beziehungen zur inneren Reibung s. im Schlusscapitel von Bd. II.

Leitfähigkeiten aus Gemischen von Salzlösungen.

Bestimmungen von Paalzow, Bouchotte, Bender, Arrhenius, Bouty.

- 780 Sind die Leitfähigkeiten zweier Salzlösungen L und L_1 , ihre Widerstände R und R_1 , so könnte man annehmen, falls keine chemischen Umsetzungen eintreten, entweder, dass die Leitfähigkeit der Mischung beider $L_0 = \frac{1}{2}(L + L_1)$, gleich dem Mittel der einzelnen Leitfähigkeiten oder, da $L = 1/R$, $L_1 = 1/R_1$ ist, $R_0 = RR_1/(R + R_1)$ wäre, oder auch, dass der Widerstand der Mischung $R_0 = \frac{1}{2}(R + R_1)$ wäre.

Beide Voraussetzungen bestätigen sich nur in einzelnen Fällen. Bestimmungen von Paalzow ¹⁾ nach seiner Methode, §. 481, ergeben:

¹⁾ Paalzow, Pogg. Ann. 136, 489, 1869.

	R und R_1	R_0 beob.	$R_0 = \frac{R R_1}{R + R_1}$	$R_0 = \frac{R + R_1}{2}$
ZnSO ₄ + 50 aq	232 600	193 920	222 840	223 216
CuSO ₄ + 50 aq	2 133 832			
ZnSO ₄ + 50 aq	232 600	64 800	46 300	129 187
H ₂ SO ₄ + 50 aq	25 775			
CuSO ₄ + 50 aq	213 832	63 460	45 900	119 803
H ₂ SO ₄ + 50 aq	25 775			
ZnSO ₄ + 23 aq	194 400	192 430	208 700	209 827
CuSO ₄ + 55 aq	225 254			
ZnSO ₄ + 23 aq	194 400	199 620	247 200	266 870
CuSO ₄ + 105 aq	339 341			

Nach Bouchotte ¹⁾ leitet eine gemischte Lösung von schwefelsaurem Zink und Kupfer besser, als dem Mittel der Leitfähigkeiten der gemischten Lösungen entspricht. Ein Gemisch von salpetersaurem Zink und Chlorzink hat dagegen die mittlere Leitfähigkeit ihrer Bestandtheile. Aehnlich wie letztere verhalten sich nach Chrustschoff und Paschkoff ²⁾ Gemische von $\frac{1}{2}$ KCl + ZnCl₂, K₂SO₄ + MgSO₄, sowie von Salzen, welche mit mehreren Moleculen Wasser krystallisiren. Sonst liegt die Leitfähigkeit unter dem Mittel, z. B. bei KCl + $\frac{1}{2}$ K₂SO₄.

Bender ³⁾ nennt Lösungen, deren Mischungen in beliebigen Verhältnissen die mittlere Leitfähigkeit von der ihrer Componenten besitzen, „correspondirende“ Lösungen. Sind also k_1 und k_2 die Leitfähigkeiten zweier correspondirender Lösungen, welche n und n_1 Mol. Salz im Liter enthalten, sind a_1 und a_2 Volumina derselben gemischt, so ist die Leitfähigkeit:

$$k = (a_1 k_1 + a_2 k_2) / (a_1 + a_2).$$

Die Moleculzahlen der in einem Liter gelösten Salzmengen stehen nach Bender für jede Concentration bei den correspondirenden Lösungen im Verhältniss von

NaCl und KCl 1 : 1

NaCl und NH₄Cl 4 : 5

NaCl und LiCl 2 : 3

NaCl und $\frac{1}{2}$ BaCl₂ 1 : 1,

so dass also unter einander correspondirende Lösungen n Mol. NaCl, $\frac{3}{2}n$ Mol. LiCl, n Mol. $\frac{1}{2}$ BaCl, n Mol. KCl, $\frac{5}{4}n$ Mol. NH₄Cl enthielten.

Soll diese Correspondenz für dieselben Lösungen auch für ihre Widerstände r , r_1 und r_2 gelten, so ist dies selbstverständlich nur möglich, wenn $k_1 = k_2$ oder $r_1 = r_2$ ist.

Nach Bouty ⁴⁾ würde im Allgemeinen, namentlich bei starken Verdünnungen, die Leitfähigkeit L_0 von Gemischen von gelösten normalen

¹⁾ Bouchotte, Compt. rend. 62, 955, 1864. — ²⁾ Chrustschoff und Paschkoff, Compt. rend. 108, 1162, 1889; Beibl. 13, 824. — ³⁾ Bender, Wied. Ann. 22, 181, 1884; 31, 872, 1887. — ⁴⁾ Bouty, Compt. rend. 103, 39, 1886; Beibl. 10, 773; Compt. rend. 104, 1699, 1887; Beibl. 11, 650; Ann. de Chim. et Phys. [6] 14, 74, 1888; Beibl. 12, 593.

Substanzen, dem arithmetischen Mittel der Leitfähigkeiten L_1 und L_2 der Bestandtheile entsprechen, also $L_0 = \frac{1}{2}(L_1 + L_2)$ sein, wobei freilich angenommen wird, dass die Zunahme der Verdünnung jeder einzelnen Salzlösung durch Zusatz der anderen die moleculare Leitfähigkeit nicht ändert, welcher Einfluss sonst in Betracht kommt.

783 Ostwald ¹⁾ löste in v Litern Wasser 1 Grammmolecül Essigsäure oder Buttersäure und mischte sie sodann zu gleichen Volumen. Die beobachteten molecularen Leitfähigkeiten M entsprachen der Summe der molecularen Leitfähigkeiten m_1 und m_2 der Bestandtheile. So war z. B.:

	$v =$	1	8	32	128	512	1024
Essigsäure $m_1 =$		1,478	4,639	9,131	17,55	33,37	45,86
Buttersäure $m_2 =$		1,020	3,826	7,742	15,18	29,22	40,18
M		2,500	8,464	16,83	32,70	45,13	86,72
M ber.		2,498	8,465	16,87	32,73	45,38	86,04

Ob man hieraus schliessen kann, dass jeder Bestandtheil sich in einem bestimmten Theil des Lösungsmittels löst, so dass letzteres zwischen den beiden ersteren sich theilt, mag dahingestellt bleiben (s. das Schlusscapitel).

784 Arrhenius ²⁾ bezeichnet derartige Lösungen, deren Mischung die mittlere specifische Leitfähigkeit ihrer Bestandtheile besitzt, als isohydrische. Dabei ergibt sich nach ihm der Satz: Wenn eine Lösung A mit jeder von zwei Lösungen B und C isohydrisch ist, so sind es auch B und C unter einander.

Für eine Reihe von Säuren ergeben sich die in der folgenden Tabelle je in einer Horizontalreihe zusammengestellten Lösungen als isohydrisch. Die erste Zahl bezeichnet dabei die Anzahl der in einem Liter gelösten Molecüle, die zweite das specifische Leitvermögen ($Hg = 10^8$).

Chlor- wasserstoff HCl	Oxalsäure $(COOH)_2$	Phosphor- säure H_3PO_4	Weinsäure $C_4H_6O_6$	Ameisen- säure $HCOOH$	Essig- säure CH_3COOH
0,1737 $608,8 \pm 35,4$	0,513 607,3	— —	— —	— —	— —
0,046 11 $168,8 \pm 10,0$	0,062 55 $139,7 \pm 7,5$	0,337 225,6	— —	— —	— —
0,0298 $88,59 \pm 2,9$	0,033 1 $85,07 \pm 3,5$	0,076 4 $82,20 \pm 8,17$	0,520 75,00	— —	— —
0,004 75 $17,98 \pm 0,46$	0,004 88 $16,27 \pm 0,46$	0,007 02 $16,11 \pm 0,72$	0,026 $16,41 \pm 0,45$	0,1077 $16,85 \pm 0,64$	1,000 13,81
0,001 402 $5,336 \pm 0,134$	0,001 35 $4,915 \pm 0,175$	0,001 63 $4,926 \pm 0,174$	0,003 24 $4,903 \pm 0,146$	0,01261 $5,467 (\pm 0,15)$	0,0965 4,885
0,000 349 $1,524 \pm 0,032$	0,000 396 $1,582 (\pm 0,05)$	0,000 440 $1,479 \pm 0,057$	0,000 498 $1,499 \pm 0,20$	— —	0,009 175 1,476

¹⁾ Ostwald s. Arrhenius, Wied. Ann. 30, 52, 1887. — ²⁾ Arrhenius, Wied. Ann. 30, 51, 1887.

Mit Ausnahme der zweiten und dritten Reihe sind die molecularen Leitvermögen der isohydrischen Lösungen nicht allzu sehr von einander verschieden, deshalb ändert sich auch bei Mischung zweier gleich gut leitender Säurelösungen im Allgemeinen das Leitvermögen nur wenig; meist nimmt es ein wenig zu.

Indess findet Bouty ¹⁾, dass im Allgemeinen nicht nur für eine, sondern für zwei Lösungen B_1 und B_2 eines und desselben Salzes B , welche einer gegebenen Lösung eines Salzes A zugefügt werden, die Abweichung des beobachteten Werthes L'_0 von dem berechneten L_0 nach der ersten Formel, §. 780, $L_0 = \frac{1}{2} (L_1 + L_2)$ gleich Null ist. So ist z. B., wenn zu einem Volumen einer Lösung von KCl gleiche Volumina von Lösungen von KNO_3 von verschiedenem Gehalt an n Moleculen zugefügt werden, diese Abweichung

$n =$	0,2	0,1	0,075	0,05	0,01	0
$10^4 (L_0 - L'_0) / L_0$	+ 96	0	— 109	— 5	+ 129	+ 1381

Aehnlich verhalten sich Gemenge eines Neutralsalzes und einer Säure, sowie meist auch Gemenge zweier Säuren.

Bilden sich bei der Mischung Doppelsalze, z. B. beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen von K_2SO_4 und ZnSO_4 von gleichem Moleculargehalt, so erscheint die Leitfähigkeit etwas zu klein, und erst bei grösseren Verdünnungen nähert sie sich der berechneten ²⁾.

Bei der Mischung der Lösungen der anomalen Salze und Säuren, z. B. KNO_3 und HNO_3 oder NaCl und KCl , KCl und HCl gilt nach Bouty ³⁾ obige Beziehung ebenfalls nicht. Die Leitfähigkeit erscheint zu klein, was in manchen Fällen wiederum auf die Bildung von Verbindungen hindeutet, wie z. B. in einer Mischung von Lösungen von K_2SO_4 und H_2SO_4 , wo sich KHSO_4 bilden kann, welches erst bei grösseren Verdünnungen in seine Componenten zerfällt. Dann erst ist die Leitfähigkeit die mittlere derselben.

Vermittelst dieser Abweichungen kann man auch umgekehrt bis zu einem gewissen Grade die Zerlegung einzelner Verbindungen, z. B. KHSO_4 , in verschieden verdünnten Lösungen berechnen, falls man annimmt, dass die Leitfähigkeit des Gemisches gleich der Summe derjenigen seiner Componenten ist.

So haben Doppelsalze von MgSO_4 mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und K_2SO_4 von FeSO_4 und NiSO_4 mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder K_2SO_4 , auch nach Grotrian ⁴⁾ $\text{CdJ}_2 + \text{K}_2\text{J}_2$ in Lösungen meist ein etwas niedrigeres Leitvermögen, als dem arithmetischen Mittel der Leitvermögen ihrer Componenten ent-

¹⁾ Bouty, Ann. de Chim. et de Phys. [6] 14, 36, 1888; Beibl. 12, 590. —

²⁾ Bouty, l. c. — ³⁾ Vgl. Bouty, Compt. rend. 104, 1839, 1887; Beibl. 12, 63.

— ⁴⁾ Grotrian, Wied. Ann. 18, 177, 1883.

spricht. Dies deutet darauf hin, dass die Salze nicht völlig in ihre Componenten zersetzt sind. Bei hohen Temperaturen nimmt die Depression ab, indem die Zersetzung dabei weiter fortschreitet.

Werden die Componenten der Doppelsalze nicht in dem Verhältniss gelöst, in welchem sie in ersteren enthalten sind, so entspricht die Leitfähigkeit mehr dem arithmetischen Mittel der Leitfähigkeit des gebildeten Doppelsalzes und der überschüssigen Componente ¹⁾.

Die Alaune sind bekanntlich, wie die Diffusion ihrer Lösungen zeigt, zum grossen Theil in ihre Componenten zerlegt ²⁾. — Schwefelkalium- und Schwefelnatriumlösung besteht ebenfalls aus einem Gemisch von Lösungen von Alkali und Sulfhydrat und die Leitfähigkeit liegt zwischen denen der Componenten, die molecularen Leitfähigkeiten $\lambda 10^8$ sind für KOH 1991, KSH 886, NaOH 1782, $\frac{1}{2}$ Na₂S 230 in verdünnten Lösungen ³⁾.

- 788 Selbstverständlich haben die Mischungen der Lösungen gleicher Moleküle zweier Salze *AB* und *CD*, sowie *AD* und *CB* die gleiche Leitfähigkeit, da die Endproducte der hierbei erfolgenden Umsetzungen die gleichen sind ⁴⁾. Diese Beobachtungen haben indess ein weit überwiegend chemisches Interesse für das Studium der Wechselwirkungen der gemischten Stoffe ⁵⁾.

¹⁾ E. Klein, Wied. Ann. 27, 151, 1886. — ²⁾ Vgl. die Bestimmungen von Svenson, Dissertation, Lund 1877; Beibl. 2, 46. — ³⁾ Bock, Wied. Ann. 30, 631, 1887. — ⁴⁾ Siehe u. A. Chrustschoff, Compt. rend. 108, 1101, 1889; Beibl. 13, 824.

⁵⁾ Vgl. u. A.: Magnanini, Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen der Borsäure bei Gegenwart von Dulcit; Rend. Lincei 6, 1. Sem. p. 457, 1890. Desgleichen bei Gegenwart von polyvalenten Alkoholen; Gazz. Chim. Ital. 22, 448—452, 1890. Desgl. von Mannit; Rend. Lincei 6, 411; Beibl. 14, 1126. Desgl. über den Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen von Weinsäure; ibid. p. 453; Beibl. 14, 1121. Desgl. Einfluss der Borsäure auf die Leitfähigkeit einer Reihe organischer Säuren, von Resorcin, Hydrochinon, Phenol, Kresol, Guajacol, Phloroglucin, Pyrokatechin und Pyrogallol; Gazzetta chimica, 21 Vol. II, p. 215, 1891; Beibl. 16, 76.

Kistiakowsky, Wässrige Lösungen von Doppelsalzen; Zeitschr. phys. Chem. 6, 97, 1890; Beibl. 14, 1128. Die Salze KAg(CN)₂, K₂Ni(CN)₄, K₃Fe₂(CN)₆, K₃Co(CN)₆, K₃Cr(C₂O₄)₃ + 3 H₂O, Ag₃Cr(C₂O₄)₃ + 6 H₂O, (NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃ + 3 H₂O verhalten sich wie gewöhnliche Salze, ihre äquivalenten Leitfähigkeiten steigen beim Verdünnen, sie sind also auch in verdünnten Lösungen unzerlegt. Cyansilberkalium und Ammoniumferricyankalium zeigen Anomalien, die aber secundären Umständen (Einwirkung von Kohlensäure und Wasser) zugeschrieben werden könnten.

Foussereau, Zersetzung der Hyposulfate durch Säuren; Ann. de Chim. et de Phys. [6] 15, 533, 1888; Beibl. 13, 94.

D. Berthelot, Untersuchungen von Asparaginsäure mit Natron bei Zusatz von Säuren, Basen und Chlornatrium; Compt. rend. 109, 801, 864, 1889; Beibl. 14, 181, 182. Mischungen von Phenol, Benzoësäure und Oxybenzoësäuren mit Alkalien und Erdalkalien; Compt. rend. 110, 703, 1890; Beibl. 14, 525. Hier treten überall Dissociationen der Salze ein.

Ferner: Leitfähigkeit isomerer organischer Säuren und ihrer Salze; Compt. rend. 112, 46, 1891; Beibl. 15, 361. — Basicität ein- und zweibasischer organischer Säuren; Leitfähigkeit bei allmählichem Zusatz eines Alkalis; Compt. rend. 112, 287, 1891; Beibl. 15, 362. Leitfähigkeit dreibasischer Säuren; Compt. rend. 112, 335, 1891; Beibl. 15, 362.

Leitvermögen von Niederschlagsmembranen.

Versuche von Tammann¹⁾.

Das Gefäß zur Messung nach der Methode von F. Kohlrausch 789 mit Telephon besteht aus einem U-förmigen Rohr mit einem weiteren und einem engeren Schenkel. In den weiteren Schenkel ist ein Deckel mit einer horizontalen, von einem Glasrohr umgebenen Platinblech-elektrode eingefügt; unten eine \cup förmige Platinblechelektrode mit einem unten an die Röhre angeschmolzenen verticalen Platindraht, von dem aus durch Quecksilber im engeren Schenkel die Leitung vermittelt wird. Zwei Lösungen von gleicher Leitfähigkeit, z. B. 4 KCyFeCy_2 und CuSO_4 , werden vorsichtig im weiteren Schenkel über einander geschichtet, so dass etwa in der Mitte der Elektroden eine Niederschlagsmembran von Ferrocyan kupfer entsteht, die freilich von K_2SO_4 -Lösung durchtränkt ist. Die Leitfähigkeit des Systems bleibt dieselbe, wie wenn keine solche halbdurchlässige Membran entstände. Ueber die Art der Leitung des Ferrocyan kupfers s. §. 662. Aehnlich verhält sich eine aus Ferrocyan kalium und Zinksulfat erhaltene Membran, welche für beide Salze undurchlässig ist. Erst nimmt das Leitvermögen des Systems etwas ab, etwa um 0,6 Proc., und wird dann, wenn die Membran genügend dick ist, constant.

Eine aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Ferrocyan kalium gebildete, für beide Salze undurchlässige, aber für die im Quecksilbersalz enthaltene Salpetersäure durchlässige Membran verdickt sich sehr lange nicht, sie verhält sich ganz ähnlich.

Durch KOH und ZnSO_4 oder KOH und CuSO_4 gebildete Membranen verdicken sich sehr schnell und vermindern die Leitfähigkeit weit mehr als halbdurchlässige, um 8 bzw. 5 Proc., statt nur um etwa 0,1 Proc., was wohl vom Widerstande der Membran selbst herrührt. — Leiten die Membranen nicht, z. B. Pyroxylin in Chlorkaliumlösung, so ist entsprechend dem Verhältniss der Weite der durchlassenden Poren zu dem gesammten Querschnitt die Leitfähigkeit verkleinert. Verschieden dicke Membranen dieser Art haben ziemlich gleichen Einfluss²⁾.

Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten; Thèse de Docteur, auch Ann. de Chim. et de Phys. 23, 5, 1891. Polemik zwischen Ostwald, Compt. rend. 112, 229, 388 und D. Berthelot, Compt. rend. 112, 230, 390; Beibl. 15, 363.

Messungen über die Neutralisation der Säuren und Basen mittelst elektrischer Leitfähigkeiten; Thèse pour le diplôme de Pharmacies I. Cl. Ann. de Chim. et Phys. [6] 24, 5, 1891; Beibl. 15, 721. — Existenz saurer und basischer Salze, einbasischer Säuren in sehr verdünnten Lösungen; Compt. rend. 113, 641, 1891; Beibl. 16, 216. — Die drei Basicitäten der Phosphorsäure; Compt. rend. 113, 851, 1891; Beibl. 16, 521.

¹⁾ Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 237, 1890; Beibl. 14, 1131; s. auch Ostwald, Bd. II.

²⁾ Die specifischen Widerstände verschiedener Papiersorten haben etwa die Grössenordnung 10^{14} bis 10^{16} Ohm, sind aber sehr verschieden; mit wachsender Compression nehmen sie ab. Siehe Uppenborn, Centralbl. f. Elektrotechn. 11, 215, 1889; Beibl. 13, 711.

III. Bestimmung der elektromotorischen Kraft.

1. Einheit der elektromotorischen Kraft.

790 Schon §. 320 haben wir erwähnt, dass die gesetzliche Einheit der elektromotorischen Kraft ein Volt, d. h. diejenige ist, welche in einem Schliessungskreise von 1 Ohm Widerstand eine Stromstärke von 1 Ampère erzeugt.

Da indess keine ganz genügende Kette von der elektromotorischen Kraft 1 Volt besteht, so werden die elektromotorischen Kräfte zuerst mit denen von Zwischeneinheiten, sogenannten Normalelementen, verglichen, deren elektromotorische Kräfte in Volts genau bekannt sind.

Die Messung der Potentialdifferenzen an den Contactstellen eines oder mehrerer heterogener Körper, bezw. der elektromotorischen Kräfte, geschieht jetzt meist auf elektrostatischem Wege. Dieselbe ist bei Weitem derjenigen durch galvanische Bestimmungen vorzuziehen.

Bei ihr fallen chemische Wirkungen durch den die Contactstellen durchfließenden galvanischen Strom fort, welche die elektromotorische Kraft verändern, so die Abscheidung neuer, elektromotorisch wirksamer Stoffe auf die Elektroden, seien sie fest oder gasförmig, Abscheidung von Substanzen, welche sich in der Flüssigkeit der Elektroden lösen, z. B. von Säuren und Basen, Aenderung der Concentration der Flüssigkeiten an denselben u. s. f. Die secundären elektromotorischen Kräfte, welche hierdurch hervorgerufen sind, bezeichnet man mit dem Namen Polarisation.

Die Normalelemente, mit denen auf diese Weise die zu bestimmende elektromotorische Kraft zu vergleichen ist, müssen die Bedingung erfüllen, dass sie im geöffneten Zustande möglichst constant sind, dass ihre elektromotorische Kraft möglichst wenig von Temperaturänderungen beeinflusst wird, dass sie sich ohne Schwierigkeit und mit voller Sicherheit immer wieder von gleicher elektromotorischer Kraft herstellen lassen.

791 Als ein solches Normalelement wird jetzt besonders die Kette von Latimer Clark¹⁾ empfohlen.

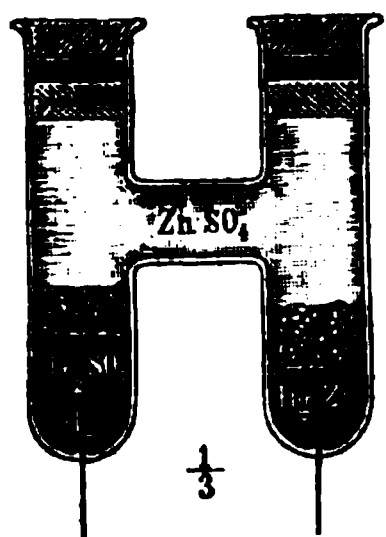
Durch den Paraffinstöpsel eines etwa 2 cm weiten Glaszylinders geht ein in eine Glasröhre eingeschmolzener Platindraht, dessen unteres, zu einem horizontalen Kreis gebogenes Ende in Quecksilber auf dem Boden

¹⁾ Latimer Clark, J. of the Soc. of Telegr. Engineers 7, 58, 1878; Beibl. 2, 562.

des Glases taucht, und ein etwas kürzerer Zinkstab, der in eine auf das Quecksilber gegossene dickflüssige Paste von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, welches mit concentrirter Zinkvitriollösung gekocht ist, eintaucht. Das Element wird vor dem Gebrauche neu mit der frisch mit etwas Quecksilber gekochten Paste beschickt, dann längere Zeit zum Sieden erhitzt, um die Luft ganz zu entfernen, darauf etwas geschmolzenes Paraffin auf die Paste gebracht und der Paraffinstöpsel auf das oben erwärmte Glas gedrückt. Die Bildung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd ist sorgfältig zu vermeiden und die Paste muss ganz mit der Zinklösung durchtränkt sein, wenn sich auch Krystalle von Zinksulfat beim Erkalten ausscheiden.

Zweckmässiger ist die von Lord Rayleigh¹⁾ angegebene H-Form. 792 Zwei Reagensgläser, in welche unten Platindrähte eingeschmolzen sind, sind durch ein horizontales Glasrohr miteinander verbunden (Fig. 210). In das eine Glas wird unten Quecksilber und darauf eine dickflüssige Paste aus

Fig. 210.



zusammengeriebenem schwefelsaurem Quecksilberoxydul, Quecksilber und Zinksulfatkrystallen mit concentrirter Zinksulfatlösung gebracht, ohne dass die Wände des Glases verunreinigt werden. In das andere Glas wird Zinkamalgam (nach Kahle²⁾ 90 Thle. Quecksilber und 10 Thle. Zink) gethan. Darauf werden in beide Gläser einige Zinksulfatkrystalle gebracht und darüber concentrirte Zinksulfatlösung gegossen. Hierauf wird in beide Gläser geschmolzenes Paraffin gegossen und werden die Gläser mit harzgetränkten Korken geschlossen³⁾.

Selbstverständlich ist völlige Reinheit der verwendeten Substanzen und Concentration eine Hauptbedingung für die Gleichheit dieser Elemente bei wiederholter Zusammenstellung⁴⁾.

Die Anwendung käuflicher Präparate, z. B. von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, welches man einige Male mit Wasser mischt, von Quecksilber, welches man durch Behandeln mit Säure und Waschen mit Wasser reinigt u. s. f. bietet für die hohen Anforderungen, welche man an eine Normalkette stellen muss, keine genügende Garantie.

Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist nach Lord Rayleigh 793 berechnet auf den Werth des Ohms gleich 1,06 Q.-E. gleich 1,438 Volts.

¹⁾ Lord Rayleigh, Phil. Trans. 175, 411, 1884. — ²⁾ Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 12, 117, 1892 (aus der physikal.-techn. Reichsanstalt). —

³⁾ Eine etwas abgeänderte Form, bei der in das eine Glas ein amalgamirter Zinkstab gesteckt wird, der andere, unten das Quecksilber enthaltende U-förmig gebogen ist, so dass man einen Platindraht von oben durch den einen Schenkel in das Quecksilber senken kann, s. Negbauer, Wied. Ann. 44, 765, 1892. —

⁴⁾ Vergl. Lord Rayleigh, Electrician 24, 295, 1890 und Cahart, ibid. p. 343; auch Phil. Mag. [5] 28, 420, 1889; Beibl. 14, 125, 815.

Für ein Ohm gleich 1,06 Q.-E. ist, wenn 1 Ampère in einer Stunde 4,025 g Silber abscheidet, nach Kahle¹⁾ nach der Messung der durch einen Strom niedergeschlagenen Silbermenge und des Widerstandes die elektromotorische Kraft des Elementes mit reinen Präparaten $E = 1,4377$ Volts bei 15°; sie nimmt pro Grad um 0,0010 Volts ab. Für den Werth des Ohms gleich 1,063 Q.-E. ist $E = 1,433$ Volts. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Elementen liegen bei Temperaturen, die nicht mehr als 0,1 bis 0,2° differiren, innerhalb 0,0001 Volt.

Nach Glazebrook und Skinner²⁾ ist dieser Werth 1,4342 bei 15° unter gleichen Annahmen für das Ohm (106,3) und das Ampère³⁾.

Zu untersuchen wäre noch, ob die je nach der Art der Darstellung grössere oder geringere Dichtigkeit des schwefelsauren Quecksilberoxyduls einen merklichen Einfluss hat. (Siehe auch im Capitel „Galvanische Elemente“.)

Dieses Element ist jetzt als Vergleichsnormale bei Bestimmungen der elektromotorischen Kraft angenommen worden.

- 794 Ein für elektrostatische Messungen geeignetes, sehr constantes Element von v. Helmholtz⁴⁾, das sogenannte „Calomelement“, besteht aus Quecksilber, worauf fein gepulverter Calomel gebracht ist, in einer basischen Lösung von Chlorzink (63,736 g ZnCl_2 , 0,831 g ZnO ,

Fig. 211.

35,383 g Wasser), in welche ein Zinkstab hineinragt. Die elektromotorische Kraft ist 1,047 Volts.

Negbaur⁵⁾ construirt diese Elemente in der ohne Weiteres verständlichen Form Figur 211. Ueber das Quecksilber in den Schenkeln wird Calomel geschichtet, welcher zuerst mit verschiedenen concentrirten Lösungen von HCl , NaCl , LiCl verrieben ist, und darüber die Lösungen. Der

Glashahn G ist mit Pergamentpapier gestopft. Mit HCl im Concentrationsverhältniss 1 : 10 ist die elektromotorische Kraft 1 Volt, mit 4,0 HCl gegen 0,99 HCl oder 2,5 NaCl gegen 0,1 NaCl ist sie 0,1 Volt.

- 795 Andere derartige Elemente sind von Gouy⁶⁾ empfohlen. Statt des schwefelsauren Quecksilberoxyduls der Clark-Kette wird Quecksilber-

¹⁾ Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 12, 117, 1892. Weitere Mittheilungen sind vorbehalten. — ²⁾ Glazebrook und Skinner, Proc. Roy. London Soc., 51, 80, 1892. — ³⁾ v. Ettingshausen fand früher die Zahl 1,433 bei 13,5° C. Wiener Zeitschr. f. Elektr. 1884, 8. 1, Beibl. 8, 862. — Frühere Angaben von L. Clark, 1,416 Volts, sind ungenau. — ⁴⁾ v. Helmholtz, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1882, 834. Der Werth 1,043 ist auf die neueren Angaben umgerechnet. — ⁵⁾ Negbaur, Wied. Ann. 44, 767, 1891. — ⁶⁾ Gouy, Compt. rend. 104, 781, 1887; J. de Phys. [2] 7, 582, 1888; Beibl. 11, 549; 14, 126.

oxyd und darüber eine Lösung von 10 Thln. Zinksulfat in 100 Thln. der Lösung verwendet. Verschiedene Elemente haben Kräfte, die sich nur um 0,0005 unterscheiden. Bei Einschaltung von 50 000 Ohms nimmt die elektromotorische Kraft für je 1°C. etwa um 0,0002 Volt ab, so dass sie bei t^0 zu $E_t = 1,390 - 0,0,2 (t - 12)$ gesetzt werden kann. Auch bei 1000 bis 2000 Ohms Widerstand tritt nur eine kleine Polarisation auf, die beim Erschüttern oder Schliessen des Elementes in sich schnell verschwindet.

Nach Glazebrook und Skinner l. c. ist die elektromotorische Kraft dieser Kette mit gelbem Quecksilberoxyd 1,381, mit rothem 1,388 Volts.

Baille und Féry¹⁾ hängen in ein mit Chlorzinklösung von 1,16 796 specif. Gew. zu $\frac{3}{4}$ gefülltes Glas einen Zinkstab an einer Klemmschraube ein, an einer anderen einen Streifen Blei, der in eine unten etwas umgebogene, daselbst mit warm gefälltem Bleichlorid gefüllte Glasröhre eingesenkt ist. Die elektromotorische Kraft ändert sich mit der Dichtigkeit der Zinklösung 1,005 bis 1,40 von 0,550 bis 0,460 Volts. Etwas unter dem specifischen Gewicht 1,16 ändert sich bei Verminderung des specifischen Gewichtes um 0,01 die elektromotorische Kraft um 0,0015 V. Die gewöhnlichen Temperaturschwankungen sollen ohne Einfluss sein. Die Polarisation ist etwas grösser als die des Daniellelementes.

Man hat auch die Daniell'sche Kette zu diesem Zwecke benutzt 797 und ihr, um eine schnelle Mischung der Flüssigkeiten zu verhindern,

Fig. 212.

z. B. folgende von Raoult²⁾ vorgeschlagene Gestalt gegeben. Zwei Gläser A und A_1 (Fig. 212) von etwa 10 cm Durchmesser und 12 cm Höhe sind mit Glasdeckeln bedeckt, die in der Mitte einen Tubulus bb_1 von etwa 1 cm Durchmesser und bei cc_1 Tubuli von 3 bis 4 cm Durchmesser haben. In die Tubuli bb_1 sind Korke eingesetzt, die in Glasröhren eingeschlossene Kupferdrähte tragen, an welche die amalgamirte Zinkplatte Z und

die galvanoplastische, mit reinem Kupfer überzogene Kupferplatte K , beide etwa 5 cm breit und 9 cm hoch, angeschraubt oder gelöthet sind. Das Glas A ist mit Lösung von chemisch reinem Zinkvitriol (etwa 1 Theil krystallisirtes Salz auf 1 Theil Wasser), das Glas A_1 mit

¹⁾ Baille und Féry, Elektrotechn. Zeitschr. 11, 154, 1890; Beibl. 14, 331. — ²⁾ Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 2, 345, 1864.

concentrirter Lösung von chemisch reinem Kupfervitriol gefüllt, in welche Lösungen indess die Löthstellen an den Metallplatten nicht hineinragen. Im Glase A_1 ruht auf dem etwas erweiterten Rande ein Porcellansieb mit Kupfervitriolkrystallen. Durch die Tubuli cc_1 ist eine Ω -förmige Röhre von etwa 2 cm Durchmesser in die beiden Gläser eingesetzt, welche oben einen Tubulus trägt und deren Schenkel unten durch mit schwarzem Siegelack angekittete Platten von porösem Thon geschlossen sind. Die Röhre wird ebenfalls mit der Zinkvitriollösung gefüllt. Nach dem Gebrauche hat man nur das Rohr zu entfernen, aussen mit Wasser abzuspielen und in einem mit einer Glasplatte bedeckten Glase aufzubewahren, die Tubuli c und c_1 aber mit besonderen Glasdeckeln zu schliessen; das Element kann dann sehr lange ohne Erneuerung der Flüssigkeiten gebraucht werden, nur ist die Lösung in dem Verbindungsrohre zuweilen durch neue zu ersetzen. Bringt man im Verbindungsrohre etwas oberhalb c und c_1 zwei Glashähne an, so kann man nach dem Gebrauche dieselben schliessen und das Rohr an seiner Stelle lassen. Will man auch die porösen Thonplatten am Ende des Ω -förmigen Rohres vermeiden, in denen sich etwa noch eine sehr schwache Polarisirung bilden könnte, und scheut man einen grösseren Widerstand im Elemente nicht, so kann man das Rohr durch ein engeres Ω -förmiges Rohr mit unten aufgebogenen und zu capillaren Oeffnungen zusammengezogenen Schenkeln ersetzen, welches mit der Zinkvitriollösung gefüllt wird.

- 798 Da die elektromotorische Kraft dieses Elementes je nach der Concentration der Lösungen und der Beschaffenheit der Elektroden verschieden ist, muss ihre Zusammensetzung genau bestimmt sein. Als Normaldaniell kann man nach Kittler ¹⁾ ein Element aus reinem, elektrolitisch niedergeschlagenem Kupfer in concentrirter Kupfervitriollösung vom specif. Gew. 1,190 bei 18° gegenüber reinem, amalgamirtem Zink in concentrirter Zinkvitriollösung vom specif. Gew. 1,463 betrachten, dessen beide Lösungen durch einen Heber mit einander verbunden sind.

Durch Vergleichung mit einem Element von Latimer-Clark (elektromotorische Kraft = 1,434 Volts) ergibt sich nach Kittler die elektromotorische Kraft: $D = 1,042$ Volts.

Wird die Zinkvitriollösung durch verdünnte Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,075 bei 18° ersetzt, so ist $D_1 = 1,177$ Volts.

Letzteres Element zeichnet sich durch grosse Constanz der elektromotorischen Kraft aus, darf daher nicht dauernd zusammengesetzt bleiben.

- 799 Eine Modification des Daniell'schen Elementes hierzu von Fleming ²⁾ $\text{Zn amalg.} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$ hat bei 18 bis 20° beim specif.

¹⁾ Kittler, Wied. Ann. 17, 890, 1882. Umgerechnet nach dem neu bestimmten Werth des Clarkelementes. — ²⁾ Fleming, Centralbl. f. Elektrotechn. 8, 711, 1886.

Gew. 1,200 der Lösungen die Kraft $D = 1,104^1)$ bzw. $1,106^2)$ Volts. Für die specif. Gew. 1,200 der Zink- und 1,100 der Kupferlösung wird $D = 1,075^2)$ bzw. $1,100^3)$ oder $1,101^4)$; für die specif. Gew. 1,400 und 1,100 D ist sie $1,074$ bis $1,083^1)$ bzw. $1,087^4)$ gegen die eines Clarkelementes gleich $1,438$ Volts.

Die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette ändert sich bedeutender mit der Temperatur, als die der L. Clark-Kette. Wird an Stelle der Zinkvitriollösung verdünnte Schwefelsäure verwendet, so kann diese Aenderung von 37 bis 100° $3,6$ Proc. betragen $4)$. Das oben erwähnte Element von Kittler bleibt indess zwischen $18,3$ und $22,1^\circ$ sehr nahe constant. Ferner verändert sich die elektromotorische Kraft mit der Zeit, indem sich allmählich bei Luftzutritt Kupfer in der Kupfer-

Fig. 213.

vitriollösung auflöst und somit auch die Oberfläche des Kupfers geändert wird.

Da es bei elektro- 800
statischen Messungen nicht auf den Widerstand des Elementes ankommt, so hat man das Daniell'sche Element hierbei nach Lodge $3)$ in folgender Form verwendet (Fig. 213).

In den luftdicht eingesetzten Stöpsel eines 10 cm hohen, mit sehr verdünnter Zinkvitriollösung gefüllten Pulverglases ist eine unten in eine kleine Oeffnung aus-

laufende Glasröhre eingesetzt, in welche von oben ein amalgamirter Zinkblechstreifen gesenkt ist. An dieselbe ist eine zweite, unten geschlossene, mit Kupfervitriollösung zum Theil erfüllte Glasröhre mittelst eines Seidenfadens angebunden, in welche ein bis auf sein unteres Ende mit einer Guttaperchahülle umgebener Kupferdraht taucht. Diese Röhre ist unten mit Kupfervitriolkrystallen erfüllt. Ihr Rand liegt etwa 8 mm über dem Niveau der Zinkvitriollösung. Die Feuchtigkeit am Rande der Glasröhre genügt, die Leitung zu bewerkstelligen.

$1)$ Fleming, Centralbl. f. Elektrotechn. 8, 711, 1886. — $2)$ Voller, Centralbl. f. Elektrot. 10, 684, 1888; Beibl. 13, 47. — $3)$ C. L. Weber, Elektrotechn. Zeitschr. 12, 181, 1891; Beibl. 15, 428. — $4)$ Lindig, Pogg. Ann. 125, 1, 1864. — $5)$ Lodge, Phil. Mag. [5] 5, 1, 1878.

Die elektromotorische Kraft der Kette bei Anwendung sehr verdünnter Zinkvitriollösung ist indess eine andere, als bei concentrirter.

801 Aehnlich ist das Princip der Normalelemente von Crova und Garbe¹⁾. Ein U-förmiges Glasrohr, mit einem weiteren und einem engeren Schenkel, ist theilweise mit reiner, bei 0° concentrirter Kupfervitriollösung gefüllt. In dem weiteren Schenkel steht eine kleine Flasche aus Kaliglas mit bei 0° gesättigter Lösung von reinem schwefelsaurem Zink. In die Lösungen tauchen bez. ein Kupferdraht und ein an einem Platindraht befestigter amalgamirter Zinkdraht. Der Kupfer- und Platindraht sind in Glasstöpsel eingeschmolzen, welche in die Schenkel der Glasröhre eingeschliffen sind.

802 Man hat die Daniell'schen Elemente z. B. nach der Construction von Raoult auch für Bestimmungen der elektromotorischen Kraft während des Durchganges des Stromes verwendet. Wenn diese Elemente auch einige Zeit recht constant bleiben, während ein Strom von geringer Dichtigkeit und ganz kurze Zeit in der Richtung vom Zink zum Kupfer durch das Element fliesst, so ist doch selbst bei den Methoden, bei welchen die Messungen der elektromotorischen Kraft darauf beruhen, dass der Strom in den Elementen durch einen Gegenstrom auf Null reducirt wird, bei den Vorversuchen zu dieser Einstellung ganz unvermeidlich, dass auch ein dem ersteren entgegengesetzter Strom, wenn auch nur kurze Zeit, die Elemente durchfliesst. Ein solcher polarisirt sie aber und ändert ihre elektromotorische Kraft. Diese Polarisation verschwindet bei anderen Einstellungen nicht sofort und kann erhebliche Fehler herbeiführen. Ganz dasselbe gilt für die übrigen mit den Normalelementen zu vergleichenden Ketten.

Demnach dürften derartige galvanische Methoden zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft nur mit Vorsicht verwendet werden, bezw. wenn die elektromotorische Kraft während der Schliessung der Ketten selbst bestimmt werden soll.

2. Bestimmungsmethoden.

803 Die Messung der Potentialdifferenzen an den Contactstellen heterogener Körper, zwischen Metallen, Metallen und Flüssigkeiten u. s. f. geschieht in der Weise, dass man die beiden Körper direct oder indirect mit den beiden Belegungen eines Condensators, eventuell den beiden Quadrantenpaaren eines Elektrometers direct oder indirect verbindet und

¹⁾ Crova und Garbe, Journ. de Phys. [2] 3, p. 299, 1884; Beibl. 9, 45; s. auch Burton (Centralbl. f. Elektrotechn. 10, 875, 1888; Beibl. 13, 322), der ein U-Rohr mit einem mit Gyps gefüllten Hahn in der Biegung verwendet, dessen Schenkel concentrirte Lösungen von Zink- und von Kupfervitriol und die Elektroden enthalten.

die Ladung mit der Ladung bei der Verbindung mit den Polen eines Normalelementes vergleicht. Hierbei hat man darauf zu achten, dass nicht neue elektromotorische Kräfte, z. B. bei einseitiger oder ungleichartiger Verbindung mit der Erde, in die Schliessung eingeführt werden. — In einzelnen Fällen hat man sich auch des Capillarelektrometers bedient. Wir werden die Einzelheiten bei den betreffenden Untersuchungen mittheilen.

Für Bestimmung der elektromotorischen Kraft von galvanischen Elementen bedient man sich hauptsächlich der folgenden Methoden. Wir führen dabei auch einige ältere, nicht einwandfreie Methoden an, theils des historischen Interesses wegen, theils weil sie ungeachtet ihrer Mängel immer noch benutzt werden.

Elektrostatistische Methoden.

a) Man verbindet die beiden isolirten Quadrantenpaare des Quadrantenelektrometers mit den beiden isolirten Polen der Kette und bestimmt den Ausschlag der constant geladenen Nadel. Stellt man den Versuch nach einander mit dem zu untersuchenden Element und einem Normalelement an, so ergiebt das Verhältniss der auf ein bestimmtes Maass reducirten Ausschläge das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte.

Man kann auch die beiden Quadrantenpaare mit den Polen der constanten Säule verbinden und die Nadel abwechselnd mit dem einen oder anderen Pol der zu untersuchenden isolirten Kette verbinden, während der nicht verbundene Pol derselben durch einen Platindraht mit der Erde in Verbindung ist. Statt des Quadrantelektrometers kann man das Hankel'sche Elektrometer verwenden, dessen Goldblatt in gleicher Weise mit den Polen der zu untersuchenden Kette verbunden wird.

Sind A und B die Metalle der Elektroden, F die Flüssigkeit der Kette, Pt der zur Erde führende Platindraht, E die Erde, N das Metall der Nadel bzw. der Goldblättchen, so sind in beiden Verbindungen die Ladungen:

$$P_1 = E | Pt + (Pt | A) + A | F + F | B + (B | N)$$

$$P_2 = E | Pt + (Pt | B) + B | F + F | A + (A | N)$$

also

$$\begin{aligned} P_1 - P_2 &= Pt | A - Pt | B + 2(A | F + F | B) + (B | N) - (A | N) \\ &= 2(A | F + F | B + B | A), \end{aligned}$$

wo event. die Erregungen zwischen den Metallen Null sind. Die Erregung durch die Erde hebt sich also heraus.

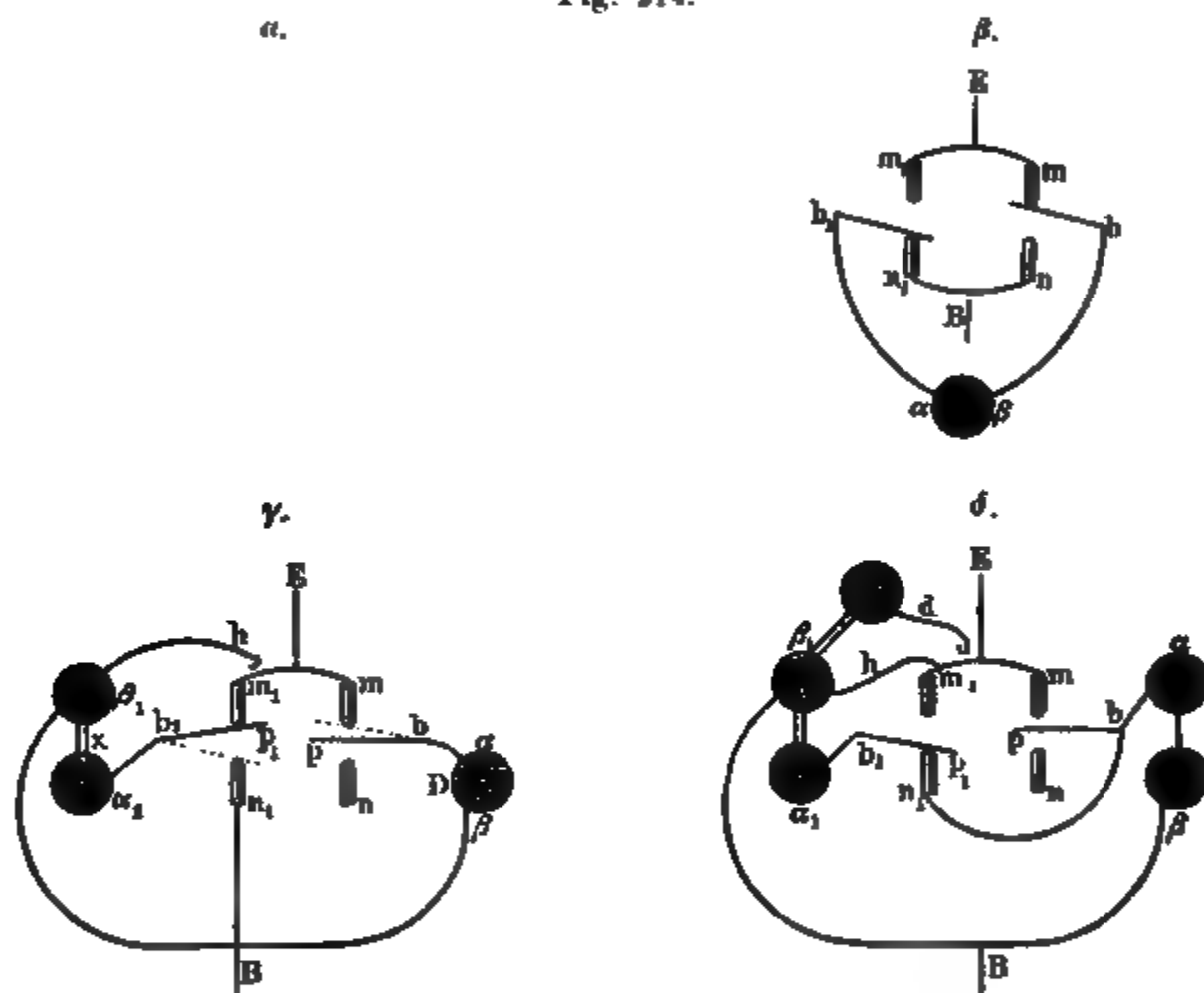
Das gleiche Verfahren wird mit der Normalkette vorgenommen.

Die Ketten müssen möglichst gleich gestaltet sein und die Verbindung der Quadrantenpaare oder des Goldblatts des Elektrometers mit den Polen der Ketten muss durch lange, recht dünne Drähte geschehen.

Auch verbindet man wohl noch das Elektrometer mit einem grösseren Condensator, damit die Vertheilung der Elektricitäten im Elektroskop möglichst unabhängig von der etwas veränderlichen Gestalt der Pole der Ketten bezw. ihrer Capacität ist. Die Ketten sind auf einen mit Schellack gefirnissten und durch drei Schellackfüsse oder nach der Vorschrift von Mascart (§. 8) wohl isolirten Glasteller zu stellen ¹⁾.

- 807 Ein sehr bequemer Schlüssel, welcher gestattet, die eine oder andere Kette mit dem Elektrometer zu verbinden, und die für elektroskopische

Fig. 214.



Versuche erforderliche Isolation in vollem Maasse besitzt, ist von Beetz angegeben worden ²⁾.

Auf eine auf einem Brett befestigte Hartgummiplatte ³⁾ *g*, Fig. 214 *a*, sind drei Klemmschrauben *abc* aufgesetzt, von denen *a* und *c* mit zwei starken Messingbügeln, *b* mit einer Messingfeder *f* verbunden ist, die oben ein Messingblech *p* trägt, welches in der Ruhelage gegen *m* drückt. Letzteres Blech kann durch eine um die Welle *W* geschlungene seidene Schnur gegen *n* hingezogen werden. Stellt man zwei solcher Schlüssel

¹⁾ Die Verwendung der Drehwaage zu diesen Messungen, bei denen man absolute Werthe erhalten will, dürfte mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sein. — ²⁾ Beetz, Wied. Ann. 10, 371, 1880. — ³⁾ Es mag hier noch einmal darauf aufmerksam gemacht werden, wie schnell Hartgummi an der Luft seine Isolationsfähigkeit verliert.

mn und m_1n_1 neben einander, Fig. 214 β , verbindet m und m_1 mit einem Elektrometer E , n und n_1 mit der Erde B , b und b_1 mit den Polen einer Säule $\alpha\beta$, so kann man die Ladungen des Elektrometers durch den einen oder anderen Pol derselben beobachten, während jedesmal der freie Pol zur Erde abgeleitet ist. — Will man die elektromotorische Kraft des Normalelementes $D(\alpha\beta)$ mit dem einer Kette $\alpha_1\beta_1$ vor oder nach längerer Schliessung des letzteren untersuchen, so verbindet man wieder, Fig. 214 γ , m und m_1 mit dem Elektrometer, n_1 mit dem Erdboden B , α mit b , α_1 mit b_1 , β und β_1 mit der Erde. Ausserdem kann ein Haken h an der Erdleitung an das Elektrometer gebracht werden, um es zu entladen. Je nachdem man p an m oder p_1 an m_1 legt, ladet sich das Elektrometer durch die eine oder andere der geöffneten Ketten. Wird p_1 gegen m_1 und Haken h an das Elektrometer gebracht, so ist die Kette $\alpha_1\beta_1$ geschlossen. Wird Haken h nach beliebiger Zeit entfernt, so erhält man die jetzige Spannung am Pol α_1 .

Um die Polarisirung einer einzelnen Platte β_1 eines aus zwei durch einen Heber verbundenen, die Elektroden enthaltenden Gefässen zusammengesetzten Voltameters $\alpha_1\beta_1$, Fig. 214 δ , mit der elektromotorischen Kraft der polarisirenden Säule $\alpha\beta$ zu vergleichen, wird α mit b und n_1 , β und β_1 mit der Erde und ausserdem durch h mit m , die Flüssigkeit bei β_1 durch ein Wasserrohr mit einer neutralen Zinkplatte in Zinkvitriollösung und diese mit dem Haken d verbunden. Liegen die Federn wie in der Figur, so ist das Voltameter mit der Säule $\alpha\beta$ zu einem Stromkreise vereint. Löst man Haken h und verbindet d mit m , so giebt das Elektrometer die Ladung der Platte β_1 , ihre Erregung durch die Erde die Potentialdifferenzen zwischen der Flüssigkeit um β_1 und den bis zum Elektrometer eingeschalteten Körpern an. Macht man denselben Versuch vor dem Durchgange des Stromes, so giebt die Differenz beider Beobachtungen die Differenz zwischen der polarisirten und unpolarisirten Platte β_1 . Wird p_1 von n_1 , d und h von m_1 losgelöst, dafür p an m angelegt, so erhält man die elektromotorische Kraft der polarisirenden Säule.

Will man die Anwendung des Elektrometers bei diesen Messungen 808 umgehen, so kann man auch die Pole der Ketten mit den Belegungen eines Condensators von constanter Capacität verbinden und ihn sodann durch ein Galvanometer entladen. Da die Ladungen des Condensators den elektromotorischen Kräften der Elemente proportional sind, messen die Ausschläge des Galvanometers auch indirect die letzteren. Hierbei muss vorausgesetzt werden, dass die Capacitäten der Pole der Elemente und ihrer Zuleitungen zu dem Condensator als gleich anzusehen sind, sich also in allen Fällen die Ladung gleichmässig zwischen ersterem und letzterem theilt, was bei einer grösseren Capacität des Condensators mehr und mehr erreicht wird, ebenso dass der Condensator keine Elektrizitätsverluste zwischen dem Laden und Entladen erleidet und keine Ueber-

gänge der Elektrizität zwischen den Drahtwindungen des Galvanometers eintreten ¹⁾).

Galvanische Methoden.

809 Die früheren Vergleichen der elektromotorischen Kräfte der Ketten sind fast alle mit Zuhülfenahme des galvanischen Stromes angestellt worden. Eine Anzahl dieser Methoden ist nur in beschränktem Maasse anwendbar, wenn während der Messung selbst in den Ketten keine neue elektromotorische Kraft (keine Polarisation) auftritt, also bei den sogenannten constanten Ketten, bei welchen indess auch die für inconstante Elemente anzuwendenden Methoden viel zweckmässiger sind. Bei diesen sowie bei allen übrigen im Folgenden zu erwähnenden Methoden können die bei der Bestimmung der Widerstände auftretenden Fehlerquellen gleichfalls von Einfluss sein. Bei den folgenden Formeln wollen wir annehmen, dass die elektromotorischen Kräfte E , die Widerstände R und Stromintensitäten I in solchen zusammengehörigen Einheiten gemessen sind, dass in der Ohm'schen Formel $I = \text{const. } E/R$ die Constante gleich Eins ist, also die Messung von I und R auch den Werth $E = IR$ direct ergibt.

810 Methoden von Fechner²⁾. Man schliesst die zu vergleichenden Ketten nach einander durch Galvanometer von so grossem Widerstande, dass der Widerstand der Ketten dagegen verschwindet. Dann verhalten sich die elektromotorischen Kräfte wie die aus den Ablenkungen oder Schwingungsdauern der Nadel des Galvanometers abgeleiteten Stromstärken.

Schaltet man die beiden Elemente E_1 und E_2 erst in gleicher Richtung, dann in entgegengesetzter in den Stromkreis des Galvanometers ein, so verhalten sich die beobachteten Stromstärken $I_s: I_a = E_1 + E_2: E_1 - E_2$, woraus $E_2 = E_1 (I_s - I_a)/(I_s + I_a)$ folgt. Auch kann man die Elemente nach einander mit dem Galvanometer schliessen, in den Stromkreis einen Rheostaten einschalten und den Widerstand abändern, bis jedesmal die Stromstärke dieselbe ist. Dann verhalten sich die Stromstärken, wie die freilich noch besonders zu ermittelnden Gesamtwiderstände der Schliessungen.

811 Ohm'sche Methode³⁾. Man schaltet in den Stromkreis eines Elementes E_1 einen Messapparat, z. B. eine Tangentenbussole, und einen Rheostaten ein. Man vermindert die Intensität des Stromes durch Ein-

¹⁾ Eine Methode von Kempe und Munro (Handbook for Testing, p. 195), bei der erst ein Condensator durch ein Galvanometer hindurch durch ein Normalelement, darauf durch das zu untersuchende Element direct geladen wird, dann unter Anbringung eines Nebenschlusses von bekanntem Widerstand, wodurch zugleich die elektromotorische Kraft und der Widerstand gemessen werden sollen, ist bei letzterem Versuch nicht frei von Polarisation. — ²⁾ Fechner, Pogg. Ann. 45, 232, 1838 und Maassbestimmungen, S. 60, 1831.

³⁾ Ohm, Schweigg. J. 58, 416, 1830. Eine graphische Methode hierfür hat Crova (Compt. rend. 78, 965, 1874; Pogg. Ann. 153, 272, 1874) angegeben.

schaltung zweier bekannter Drahtlängen des letzteren von den Widerständen r_1 und r_2 auf die Werthe I_1 und I_2 . Dann ist

$$E_1 = \frac{I_1 I_2 (r_2 - r_1)}{I_1 - I_2}.$$

Wird derselbe Versuch mit einem Normalelement angestellt, so kann man die elektromotorische Kraft desselben mit E vergleichen.

Wheatstone¹⁾ hat es vorgezogen, da sich Drahtlängen viel leichter und genauer mit einander vergleichen lassen als Stromintensi-

Verzeichnet man bei Einschaltung verschiedener Widerstände r_1, r_2, r_3 die Intensitäten I als Abscissen, die Werthe $r_1 I, r_2 I$ als Ordinaten (y), so entspricht die erhaltene Curve bei constanten Elementen einer geraden Linie $y = rI = E - RI$, welche Gleichung sich unmittelbar aus der Ohm'schen Formel $E = I(r + R)$ ergibt, wenn E die elektromotorische Kraft ist. Nach dieser graphischen Methode erhält man also als Resultat beliebig vieler Beobachtungen den Werth E als Abscisse für die Intensität $I = 0$. Bei inconstanten Elementen, wo die elektromotorische Kraft sich mit der Stromintensität ändert, steigt die Curve gegen die y -Axe an, was auch sogar schon etwas bei dem Grove'schen und Daniell'schen Element hervortritt.

Wendet man dasselbe Verfahren bei einem zweiten Elemente an, so kann man die elektromotorischen Kräfte beider Elemente mit einander vergleichen.

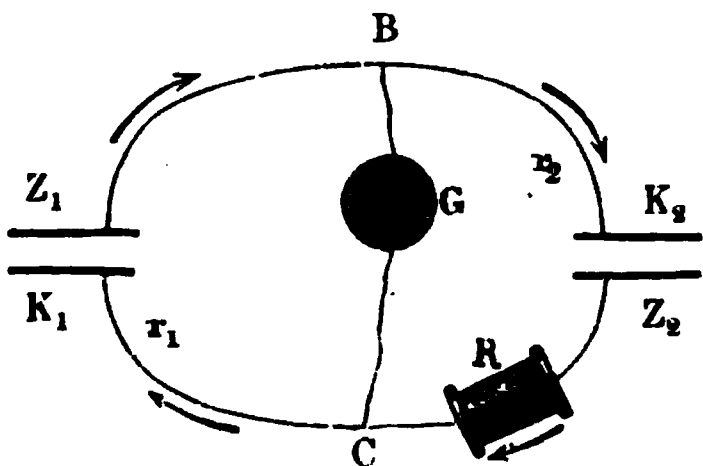
Man ist also von den Fehlern des strommessenden Apparates, des Galvanometers oder der Tangentenbussole abhängig, die vorher graduirt sein müssen.

¹⁾ Wheatstone, Phil. Trans. 1843, 2, 313; Pogg. Ann. 62, 518. Vergl. auch Poggendorff, Pogg. Ann. 52, 526 und Jacobi, ibid. 57, 89. Die Anwendbarkeit dieser Methode hat Wheatstone auch durch Messung der elektromotorischen Kräfte gleich zusammengesetzter, verschieden grosser Elemente und von Säulen aus verschiedenen Zahlen (1 bis 15) gleicher Elemente geprüft.

Weitere complicirtere Methoden, die indess auch nicht frei von den Einflüssen der Polarisation sind, sind die folgenden:

Methode von Poggendorff und Bosscha (Pogg. Ann. 94, 172, 1555). Man verbindet die Normalkette $Z_1 K_1$ (Fig. 215) mit der zu untersuchenden $K_2 Z_2$, so dass ihre Ströme sich im Kreise $Z_1 B K_2 Z_2 C K_1$ addiren, und verbindet zwei Punkte der Leitung B und C mit einem entfernt stehenden empfindlichen Galvanometer G . In den Zweig CZ_2 wird ein Rheostat R eingeschaltet. Der Widerstand desselben wird so lange abgeändert, bis das Galvanometer keinen Strom mehr anzeigt. Sind dann die Widerstände der Zweige $BZ_1 K_1 C$ und $BK_2 Z_2 C$ gleich r_1 und r_2 , sind die elektromotorischen Kräfte der Ketten $Z_1 K_1$ und $Z_2 K_2$ gleich E_1 und E_2 , so ist nach §. 353

Fig. 215.



verbindet zwei Punkte der Leitung B und C mit einem entfernt stehenden empfindlichen Galvanometer G . In den Zweig CZ_2 wird ein Rheostat R eingeschaltet. Der Widerstand desselben wird so lange abgeändert, bis das Galvanometer keinen Strom mehr anzeigt. Sind dann die Widerstände der Zweige $BZ_1 K_1 C$ und $BK_2 Z_2 C$ gleich r_1 und r_2 , sind die elektromotorischen Kräfte der Ketten $Z_1 K_1$ und $Z_2 K_2$ gleich E_1 und E_2 , so ist nach §. 353

$$E_2 = E_1 \frac{r_2}{r_1}.$$

Fügt man in den Zweig $BZ_1 K_1 C$ noch einen Draht von bekanntem Widerstand a ein und verlängert den Rheostatendraht um eine Länge b , bis wiederum das Galvanometer keinen Ausschlag der Nadel zeigt, so ist ebenso

$$E_2 = E_1 \frac{r_2 + b}{r_1 + a}.$$

die Intensität auf den Werth i (der z. B. dem Ausschlag 40° der Bussole entspricht).

Ein zweites Normalelement E_1 wird in denselben Schliessungskreis an Stelle des ersten Elementes gesetzt, und wiederum durch Stellung des Rheostaten die Intensität des Stromes auf I und sodann durch Hinzufügen des Widerstandes l_1 am Rheostaten auf i gebracht. Dann ist beim

$$\text{Element } E_2: I = \frac{E_2}{R_2}, \quad i = \frac{E_2}{R_2 + l_2},$$

$$\text{Element } E_1: I = \frac{E_1}{R_1}, \quad i = \frac{E_1}{R_1 + l_1},$$

also

$$E_2 = E_1 \frac{l_2}{l_1}.$$

Die elektromotorischen Kräfte der zu vergleichenden Elemente verhalten sich also wie die Längen der eingeschalteten Rheostatendrähte.

Zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft inconstanter Ketten auf galvanischem Wege sind mehrere andere Methoden angewendet worden. 813

Methode von J. Regnault¹⁾. Eine Thermosäule ist aus 60 einzelnen Thermoelementen von Wismuth und Kupferstäben, deren entgegengesetzte Löthstellen auf 0° und 100°C . erhalten werden, zusammengesetzt und je zwischen zwei Elementen mit Klemmschrauben versehen, so dass man eine beliebige Anzahl ihrer Elemente in den Stromkreis der zu untersuchenden Kette einfügen kann. Die Thermosäule wird in einem ein Galvanometer enthaltenden Schliessungskreise der zu untersuchenden Kette entgegengestellt, und eine solche Anzahl von den Elementen derselben eingeschaltet, dass die Nadel des Galvanometers auf Null steht. Dann sind die gegen einander wirkenden elektromotorischen Kräfte gleich und es soll keine Polarisation eintreten, da kein Strom fliesst. Sie bildet sich indess schon während der Einstellung. — Da die elektromotorische Kraft eines Thermoelementes von Kupfer und Wismuth sehr klein gegen die der Ketten mit Flüssigkeiten ist, schlägt Regnault als höhere Einheit die elektromotorische Kraft eines Elementes von Zink in Lösung von schwefelsaurem Zink und Cadmium in Lösung von schwefelsaurem Cadmium vor, welches nach Art der Daniell'schen Elemente construirt ist. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes soll gerade 55 mal so gross sein, wie die des Thermoelementes.

Diese Methode hat den sehr grossen Uebelstand, dass einmal nur ganze Vielfache der elektromotorischen Kraft eines Thermoelementes gemessen werden können und dann auch die verschiedenen, zur Säule

¹⁾ J. Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 44, 453, 1854.

verbundenen Thermoelemente niemals eine gleiche elektromotorische Kraft besitzen.

- 814 Die sichersten Resultate für die Bestimmung der elektromotorischen Kraft der inconstanten Ketten auf galvanischem Wege liefert die folgende von Poggendorff¹⁾ vorgeschlagene und später mannigfach modificirte Compensationsmethode, welche auf der §. 353 erwähnten Drahtcombination beruht.

Man verbindet ein constantes Normalelement, z. B. ein Daniell'sches oder Grove'sches, $Z_1 K_1$, Fig. 217, mit dem zu untersuchenden Element $Z_2 K_2$, so dass die durch beide Elemente in dem Verbindungs-

Fig. 217.

draht $Z_1 B Z_2$ entstehenden Ströme in entgegengesetzter Richtung fliessen. Dabei muss die elektromotorische Kraft der Kette $Z_1 K_1$ grösser sein als die von $Z_2 K_2$.

Man verbindet mit dem zweiten Pole K_2 des untersuchten Elementes den Leitungsdraht eines Galvanometers G , dessen anderes Ende in eine Spitze S von amalgamirtem Kupfer endet. Der Pol K_1 der Normalkette ist mit einem Draht $K_1 C$ verbunden, der bei C in ein Quecksilbernapfchen taucht, in welches man die Spitze S einsenken kann. Ausserdem ist der Quecksilbernapf C durch einen Brückendraht $C R B$, in den bei R der Rheostat R eingeschaltet ist, mit dem Punkte B des Drahtes $Z_2 B Z_1$ verbunden. Man bringt es durch Verstellen des Rheostaten dahin, dass bei momentanem Eintauchen der Spitze S in das Quecksilbernapfchen C das Galvanometer G keinen Strom anzeigt und so „die Kette $K_2 Z_2$ compensirt ist“.

Es sei die elektromotorische Kraft der Elemente $K_1 Z_1$ und

$K_2 Z_2$ = E_1 u. E_2 ,
der Widerstand des Elementes $K_1 Z_1$ und der Drahtenden

$K_1 C + Z_1 B$ = r_1 ,
der Widerstand des Elementes $K_2 Z_2$, der Drahtenden

$B Z_2 + K_2 G + G C$ und des Galvanometers G . . = r_2 ,
der Widerstand des Drahtes $C B$ und des Rheostaten R . = r .

¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 54, 161, 1841.

Fliesst nach Einstellung des Rheostaten im Zweige CK_2Z_2B kein Strom, so ist nach §. 353, 2)

$$E_2 = E_1 \frac{r}{r + r_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Zur Ausführung dieser Methode muss man mithin die Widerstände 815
 r und r_1 der Schliessungszweige CRB und dem das Element enthalten-
 den Zweige $CK_1Z_1B_1$ nach einer der früheren Methoden bestimmen.
 Namentlich die letztere Bestimmung ist schwer mit Genauigkeit durch-
 zuführen; auch ändert sich der Widerstand der Kette K_1Z_1 dabei mit der
 Zeit. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, schaltet man nach Poggen-
 dorff in den Zweig BC noch eine Tangentenbussole und bestimmt die
 Stromstärke I_r darin, welche gleich $I_r = (E_2 r_1 + E_1 r_2) / (r r_1 + r_1 r_2 + r_1 r)$
 ist. Wird der Strom durch Einstellen des Rheostaten R in BZ_2K_2GC
 auf Null gebracht, so wird nach Gleichung 1) $E_2 = r I_r$.

Schaltet man den Rheostaten umgekehrt in den die Normalkette enthaltenden Zweig BZ_1K_1E ein und bringt durch Verstellen desselben die Stromstärke in BZ_2K_2GC auf Null, so werden bei Einfügung verschiedener Ketten an Stelle von K_2Z_2 ihre elektromotorischen Kräfte E_2 proportional I_r ¹⁾).

Endlich kann man nach Bosscha ²⁾ nach Einstellung des Rheostaten 816 nach der §. 814 beschriebenen Methode, bis der Strom in CGK_2Z_2B auf Null reducirt ist, in den Zweig des Normalelementes CK_1Z_1B einen Widerstand a einschalten und den Widerstand des Rheostaten um einen Werth b ändern, so dass wieder das Galvanometer keinen Strom angiebt, dann wird $E_2 = E_1 b / (a + b)$.

Die Bedingung der Genauigkeit der Poggendorff'schen Methode 817 zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft ergibt sich aus folgenden Betrachtungen.

Die Intensität des Stromes in dem die compensirte Kette enthaltenden Zweige ist

$$I_2 = \frac{E_1 r - E_2(r + r_1)}{rr_1 + r_1 r_2 + r_2 r}.$$

Wird der Widerstand r des Brückendrahtes um dr geändert, so ändert sich I_2 und dI_2 . Setzen wir nach der Differentiation für den Fall, dass der Strom I_2 auf Null reducirt ist,

¹) von Waltenhofen, Dingl. J. 172, 27, 1864. Nach Fuchs kann die Tangentenbussole auch in den Zweig BZ_1K_1C eingefügt werden. Die Anwendung eines Voltameters statt der Tangentenbussole dürfte sich wegen der längeren Dauer des Versuchs und der dadurch bedingten Fehlerquellen weniger empfehlen (Fuchs, Wied. Ann. 11, 795, 1880); ebenso der Ersatz des Galvanometers durch eine Zersetzungs- zelle mit Jodkaliumlösung (Pagliani, Gazz. chim. ital. 21, 449, 1891; Beibl. 15, 582). — ²) Bosscha, Pogg. Ann. 94, 172, 1845; vgl. auch Beetz, Pogg. Ann. 77, 491.

$$E_2 = E_1 \frac{r}{r + r_1},$$

so erhalten wir

$$dI_{2(0)} = \frac{E_1 - E_2}{rr_1 + r_1r_2 + r_2r} dr.$$

Die Aenderung von I_2 ist um so grösser, d. h. die Methode um so empfindlicher, je grösser $E_1 - E_2$ ist, d. h. je verschiedener die elektromotorischen Kräfte der Elemente sind. Sind beide gleich, so ist $dI_{2(0)} = 0$; die Methode ist unbrauchbar. Die Empfindlichkeit der Methode ist ferner um so grösser, je kleiner die Widerstände r , r_1 und r_2 sind. Die Veränderung eines jeden dieser drei Widerstände wirkt in gleicher Weise auf dieselbe ein.

818 Da bei allen diesen Bestimmungen die elektromotorische Kraft der compensirenden Kette durch eine Gasabscheidung und Polarisation vermindert werden kann, so fallen oft die elektromotorischen Kräfte der compensirten Ketten im Vergleich zu der der ersteren zu gross aus. Compensirt man also z. B. eine Daniell'sche Kette durch den Strom einer Grove'schen, oder eine Grove'sche durch den Strom mehrerer Daniell'schen Elemente, so zeigt sich das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte der Grove'schen und der der Daniell'schen Kette im letzteren Falle grösser als im ersteren. Dies tritt bei Anwendung Grove'scher Elemente als compensirender Ketten mehr hervor, als bei Anwendung Bunsen'scher Elemente, da die elektromotorische Kraft der mit Gasen (Wasserstoff) beladenen Kohle kleiner ist, als die des ebenso beladenen Platins¹⁾. Man wird deshalb gut thun, schnell hinter einander ein Daniell'sches Normalelement und das zu untersuchende Element durch eine Bunsen'sche Kette zu compensiren und die elektromotorischen Kräfte der ersteren unter einander zu vergleichen.

819 Ebenso kann die Polarisation in der compensirten Kette fehlerhaft wirken, wenn ein zu grosser Werth des Widerstandes r vor der vollständigen Compensation in der Schliessung, Fig. 217, §. 814, eingefügt ist. Die Intensitäten I_1 und I_2 in den die beiden Elemente enthaltenden Zweigen der Combination sind

$$I_1 = \frac{E_1(r_2 + r) - E_2r}{rr_1 + r_1r_2 + r_2r} \quad I_2 = \frac{E_2(r_1 + r) - E_1r}{rr_1 + r_1r_2 + r_2r}.$$

Da nun $E_1 > E_2$ ist, so ist I_1 positiv. Der Strom in der Kette Z_1K_1 bleibt in seiner Richtung ungeändert, der Strom in Z_2K_2 wird aber negativ, d. h. dem durch E_2 selbst gelieferten Strom entgegengesetzt, wenn

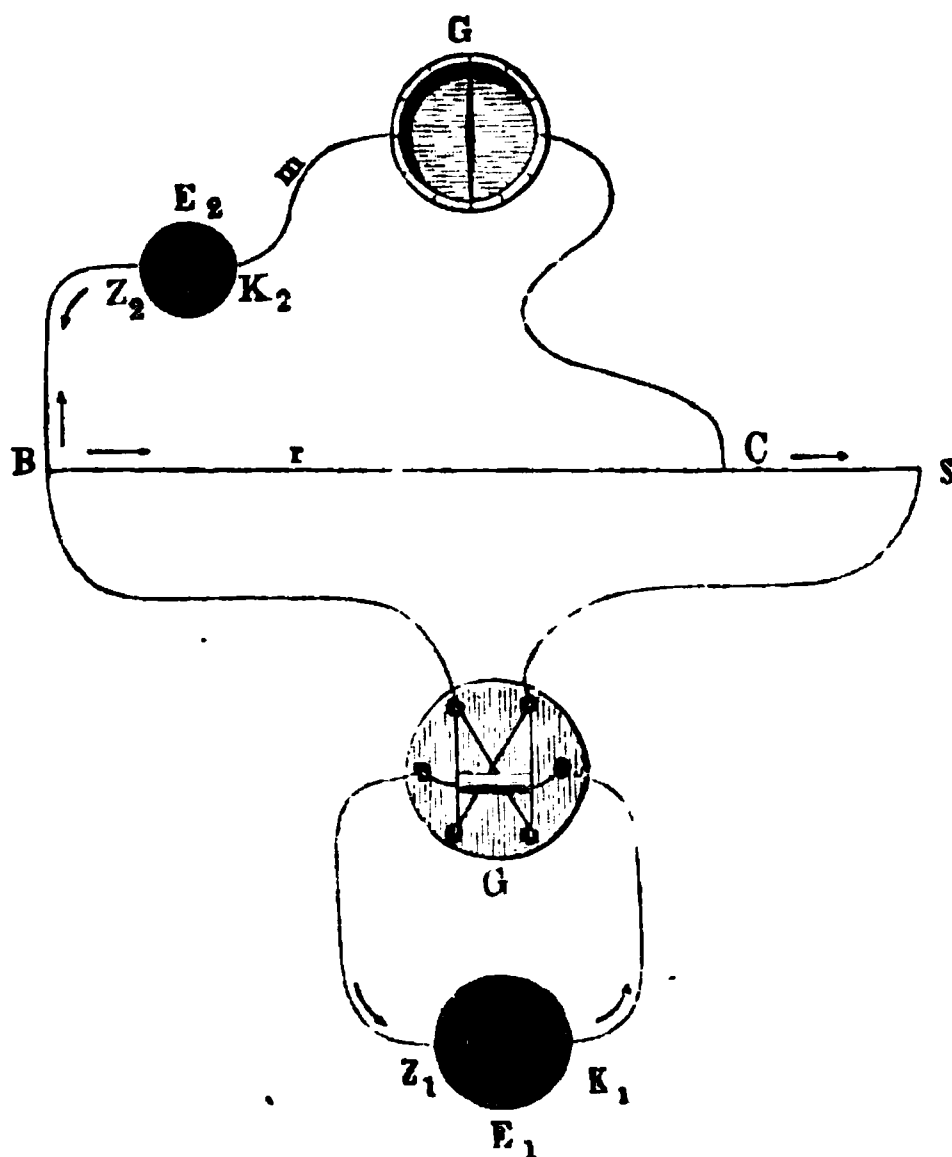
$$E_2(r_1 + r) - E_1r < 0, \text{ oder } r > \frac{E_2r_1}{E_1 - E_2}$$

¹⁾ Vergl. von Waltenhofen, Wien. Ber. 49, 229, 1864.

ist. Dann tritt in dem Elemente $Z_2 K_2$ eine elektromotorische Kraft der Polarisation auf, welche sich zu der elektromotorischen Kraft E_2 addirt. Man bedarf also zur Compensation eines grösseren Werthes von r , als der Kraft E_2 entspricht. Kann die Polarisation bedeutend wachsen, so kann hierdurch auch der Fehler sehr bedeutend werden ¹⁾.

Wird bei der Methode von Poggendorff zur Einstellung des 820
Galvanometers G (Fig. 217) auf Null neben den Aenderungen des Widerstandes r des Zweiges $B R C$ auch der Widerstand des Zweiges $B Z_1 K_1 C$ um ebenso viel in entgegengesetztem Sinne geändert, so bleibt in For-

Fig. 218.



mel 1) §. 814 $r + r_1$ gleich einer Constanten K . Bei Anwendung verschiedener Ketten E_2 ist ihre elektromotorische Kraft

$$E_2 = E_1 \frac{r}{K}.$$

Diese gleichen und entgegengesetzten Aenderungen der Widerstände von BC und $BZ_1 K_1 C$ lassen sich nach E. du Bois-Reymond ²⁾ ohne Anwendung eines besonderen Rheostaten vornehmen, indem man die compensierende Kette $Z_1 K_1$, Fig. 218, durch einen ununterbrochenen Draht $Z_1 B C S K_1$ schliesst, von dem sich bei B der zur anderen Kette

$Z_2 K_2$ führende Draht BZ_2 der Leitung abzweigt, und den anderen Leitungsdraht $K_2 C$ der Kette $Z_2 K_2$ mit seinem Ende C auf BS verschiebt, bis die Nadel des Galvanometers G auf Null steht. Dann ist die elektromotorische Kraft E_2 von $Z_2 K_2$ gleich und entgegengesetzt der Potentialdifferenz zwischen den Punkten B und C , welche wiederum gleich dem Verhältniss der Widerstände $BC / B C S K_1 C_1 B$ ist, wo $BC = r$ der unveränderliche Widerstand, $B C S K_1 C_1 B = r + r_1 = K$ in obiger Formel ist.

¹⁾ Vergl. Koosen, Pogg. Ann. Jubelband, S. 241, 1874. — ²⁾ E. du Bois-Reymond, Abhandl. der Berl. Akad. 1862, S. 707; Ges. Abhandl. 1, 176. — Dieselbe Vorrichtung, welche von E. du Bois-Reymond mit dem Namen Compensator belegt wird, kann mit Fortlassung der Kette $Z_2 K_2$ bei Verstellung des Steges C sehr bequem dazu dienen, beliebige Theile des Stromes der Kette $Z_1 K_1$ in den das Galvanometer enthaltenden Theil der Leitung abzuzweigen.

Selbstverständlich muss bei diesen Bestimmungen die elektromotorische Kraft E_1 der constanten Kette grösser sein, als die der zu messenden E_2 . Da ferner r nie grösser gemacht werden kann, als BS , so ist das Verhältniss der Widerstände von BS und $Z_1 B C S K_1 Z_1$ die obere Grenze der zu vergleichenden elektromotorischen Kräfte E_2 und E_1 . Will man daher Ketten von verhältnissmässig grosser elektromotorischer Kraft E_2 messen, so muss $Z_1 K_1$ eine Säule von recht geringem innerem Widerstande und grosser elektromotorischer Kraft sein, z. B. eine Säule von zwei grossen Bunsen'schen Bechern (von etwa 20 bis 25 cm Höhe), die hinter einander verbunden sind. Auch kann man in jenem Falle bei B in den Draht BS einen Rheostaten einschalten, von dem man vor der Einstellung des Endes C auf Draht BS je nach Bedarf grössere oder geringere Drahtlängen ϱ in den Zweig BS einfügt. Die zu vergleichenden elektromotorischen Kräfte verhalten sich jetzt

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{r + \varrho}{K + \varrho} \quad ^1).$$

- 821 Bei dieser Methode müssen die Werthe E_1 und K bestimmt werden, um hiernach E_2 in Theilen von E_1 auszudrücken. Man könnte zunächst, um K zu bestimmen, den inneren Widerstand der constanten Kette nach einer der §§. 497 u. flgde. angegebenen Methoden messen, und dazu den sonst bestimmten Widerstand ihres Schliessungsdrahtes $Z_1 B C S K_1$ addiren ²⁾.

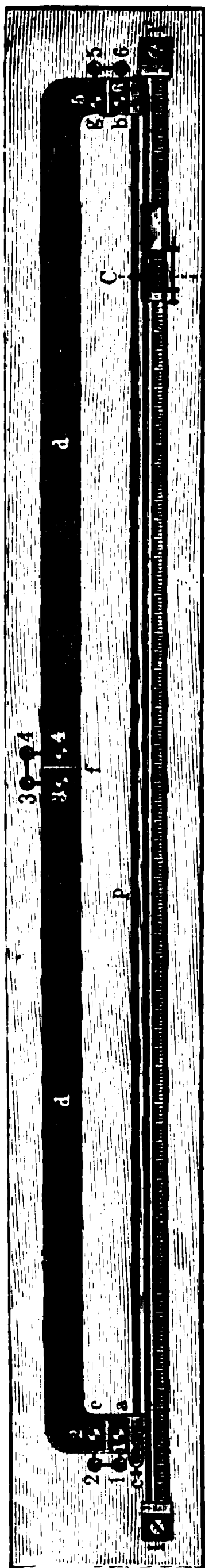
Diese Bestimmung müsste während der Versuche wiederholt vorgenommen werden.

Zweckmässiger vergleicht man hinter einander eine Normalkette, z. B. eine Daniell'sche Kette, und die zu untersuchende Kette mit der compensirenden Kette, um sich von den Veränderungen der elektromotorischen Kraft und der Widerstände in der Schliessung der letzteren unabhängig zu machen und direct die elektromotorische Kraft der zu untersuchenden Kette auf die der Daniell'schen reduciren zu können.

- 822 Mittels des §. 451 beschriebenen Widerstandsmessers, Fig. 219, lassen sich diese Bestimmungen sehr gut vornehmen. Die Feder des Schiebers D , Fig. 220, wird hierzu zwischen den Bügel i und das Rohr a gebracht, so dass sie den Bügel mit dem Platindraht qi nach unten gegen den Platindraht p drückt. Beim Verschieben des Schiebers hebt man den Stab h und dreht ihn, so dass der an ihm befestigte Knopf s in den seitlichen Einschnitt des ihn führenden Schlitzes eingreift und den Stab mit Draht in einer erhobenen Stellung erhält.

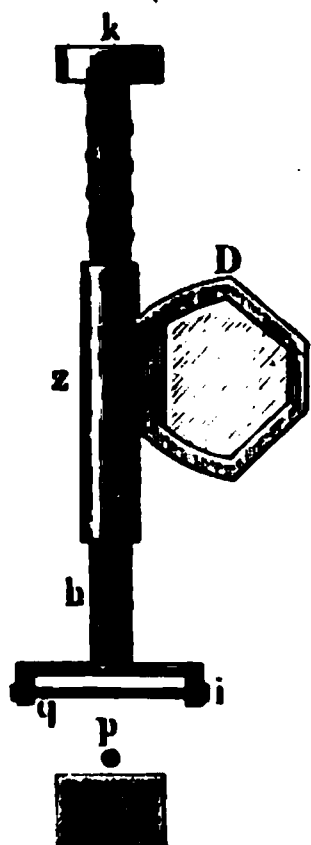
¹⁾ Beetz, Pogg. Ann. 142, 573, 1871; Ber. der Münchener Akad. 1871, 7. Jan. — ²⁾ Verschiedene Methoden hierzu sind von E. du Bois-Reymond angegeben. Reichert's und E. du Bois-Reymond's Archiv, Jahrgang 1867, S. 419 u. flgde.

Fig. 219.



Darauf werden die Klemmen und Quecksilbernäpfe 3 und 4, sowie 5 und 6 des Apparates direct mit einander verbunden, dagegen die Näpfe und Klemmen 1 und 2 von einander getrennt, dafür aber mit den Klemmen des Apparates, Fig. 221 (a.f.S.), verbunden. Dieser Apparat ist aus einem Stromschliesser I und einem Umschalter II zusammengesetzt. Der Stromschliesser besteht aus einem Brett von Ebonit, in welchem vier Klemmschrauben, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, befestigt sind, β und γ sind von einander isolirt. Zwischen den Klemmschrauben sind zwei starke, über einander liegende Messingfedern ε und ζ angebracht, von denen die obere ε eine durch eine Metallschraube verstell-

Fig. 220.



bare, unten gut amalgamirte Messingspitze η trägt, welche bei dem Herunterdrücken der Feder in einen auf Feder ζ befestigten, oben bis auf ein Loch zum Durchlassen der Spitze geschlossenen metallenen Quecksilbernapf ϑ taucht. Unterhalb des Napfes, durch ein Ebonitstück von demselben isolirt, ist an der Feder ζ eine Platinspitze i angebracht, unter welcher auf dem Ebonitbrett ein an einer Schraube hoch- und niederzustellendes Platinblech k angebracht ist. Feder ε ist an ihrem Lager mit Klemmschraube

α , Feder ζ mit β , die Spitze i durch einen an der Feder ζ entlang geführten, von ihr isolirten Draht mit γ , und Platinblech k mit δ verbunden. Neben diesem Stromschliesser ist auf demselben Brett der Umschalter II angebracht. In ein Stück Ebonit sind die drei Klemmschrauben τ, ι und ν eingeschraubt, von denen τ und ι mit zwei Messingfedern ϱ und ϱ_1 , ν mit einer verticalen Messingaxe k verbunden sind. Um diese Axe dreht sich eine excentrische Scheibe μ von Messing vermittelt des Griffes λ . Dieselbe drückt je nach der Lage des letzteren gegen die Feder ϱ oder ϱ_1 . Seitlich angebrachte Stifte hindern die zu weite Drehung der excentrischen Scheibe. Sowohl der

Stromschliesser, als auch der Umschalter können auch besonders benutzt werden. Auf demselben Brette sind ausserdem die Klemmschrauben v w x befestigt, von denen r und w durch einen Draht y mit einander verbunden sind. Man verbindet die Klemmen α_1 bezw. α und x mit den beiden Polen P_+ und P_- der compensirenden Säule, die Klemme r mit dem positiven Pol N_+ der Normalkette, die Klemme i mit dem positiven Pol K_+ der zu untersuchenden Kette, die dazu eingerichtete Klemme v mit den negativen Polen N_- und K_- dieser beiden Ketten. Ferner werden die beiden Klemmen v und y mit einander verbunden. Sodann wird Klemme x mit dem Quecksilbernafp oder der Klemmschraube 2 des Widerstandsmessers, w unter Einfügung eines Galvanometers, am besten einer Spiegelbussole, mit der Klemmschraube 1 desselben verbunden. Ferner werden β und δ durch zwei getrennte Drähte mit dem Quecksilbernafp 1 desselben in Verbindung gesetzt. Man stellt den Schieber D des Widerstandsmessers auf irgend eine Stelle ein und lässt den Stab k desselben (Fig. 220) mit dem daran befestigten Platindraht qi auf den

Fig. 221.

Draht p hinab. Legt man jetzt das Messingexcentricum μ gegen die Feder ϕ und drückt Feder ε momentan herunter, so wird zuerst durch Eintauchen der Spitze η in Quecksilbernafp θ der Strom der constanten Kette P durch den Platindraht p des Widerstandsmessers, und dann gleich darauf durch Berührung der Platte k mit der Spitze i der Strom der Normalkette N durch Draht y , Klemme w und Galvanometer G einerseits, und Feder ϕ , Messingscheibe μ , Klemmen v und y , Bügel ξ und Klemme δ andererseits mit dem aus einem Theile des Platindrahtes p des Widerstandsmessers vom Quecksilbernafp 1 bis zum Schieber D und dem getheilten Messingstabe desselben bis zur Klemme 1 gebildeten Schliessungskreise verbunden. Man drückt nach veränderter Einstellung des Schiebers D wiederholt den Stromschliesser momentan herunter, bis das Galvanometer keinen Strom mehr anzeigt, und notirt die Länge λ_n

des Platindrahtes p von der Klemme 1 bis zum Schieber D . Schlägt man nun die Messingscheibe μ des Umschalters II um, dass sie die Feder p_1 berührt, so ist an Stelle der Normalkette die zu untersuchende Kette getreten. Wiederholt man das beschriebene Verfahren und findet bei der Einstellung des Galvanometers auf Null die Länge λ des Platindrahtes p , so verhalten sich die elektromotorischen Kräfte der zu untersuchenden und der Normalkette $E : E_n = \lambda : \lambda_n$.

Zweckmässig stellt man mit der zu untersuchenden Kette schon vor der eigentlichen Messung einige Versuche an, füllt sie nach dem Reinigen der Platten von Neuem und nimmt die Messung vor, um so wiederholte Versuche zu vermeiden, bei denen durch die Kette stärkere Ströme fliessen und sie polarisiren. Ebenso ist es nützlich, die Daniell'sche Normalkette vor und nach jedem Versuche einige Zeit in sich zu schliessen, um jede, durch den Strom der constanten Säule in ihr etwa entstandene Polarisation völlig aufzuheben ¹⁾.

Zu den Bestimmungen nach der Compensationsmethode von E. du Bois-Reymond hat Halske nach den Angaben von Ersterem noch einen besonderen Apparat, den runden Compensator, Fig. 222, construiert.

Um einen Ring von gehärtetem Kautschuk von 65 mm Radius, der eine in 1000 Theile getheilte, um eine Axe drehbare Messingscheibe um-

Fig. 222.

giebt, ist der den Draht p des Rheostaten Fig. 219 ersetzende, 1 mm dicke Platin (Manganin-) draht $Nr' S$ gelegt, dessen Enden mit den in der Mitte

¹⁾ Einen besonderen Federcontact für diese Schliessungen hat von Beetz angegeben; vergl. Wiedemann, Elektrizität, 3. Aufl., 1, 644; s. auch Naccari, Electricista, 1. Nov. 1877.

der Scheibe aufgestellten Metallklötzchen ν , δ verbunden sind, die durch Stöpsel 1* und 2* mit den Metallklötzen 1 und 2 in Verbindung gebracht werden können. Letztere sind durch Drähte, welche durch die hohle Axe des Instrumentes geführt sind, mit den an dem Fussgestell des Apparates angebrachten Klemmen I und II verbunden, in welche die Zuleitungsdrähte des mit der Normalkette in Verbindung stehenden Gyrotrops eingeschraubt werden. Nahe bei N ist der Draht $Nr'S$ über einen scharfen Platinsteg O gezogen, welcher letztere durch einen isolirten, gleichfalls durch die Axe des Apparates gehenden Draht mit der Klemme III verbunden ist. Eine Klemme IV steht durch eine Metallfeder mit dem Platinröllchen r in Verbindung, welches durch die Feder gegen den Draht NS gegengedrückt wird. Die Klemmen III und IV vermitteln die Verbindung mit dem Zweige, welcher die zu untersuchende Kette und das Galvanometer enthält. Die Drehung der den Draht NS tragenden Scheibe wird vermittelt einiger unterhalb eingesetzter Metallstäbchen bewirkt und durch einen über dem Röllchen r befindlichen Zeiger abgelesen. Diese Drehung kann durch die Schraube g gehemmt, und dann durch die Schraube f die feinere Einstellung vorgenommen werden. Man dreht die Scheibe so lange, bis das Galvanometer (ein Spiegelgalvanometer) keinen Strom anzeigt. Um den Nullpunkt der Theilung zu bestimmen, von dem aus die Länge λ des die elektromotorische Kraft messenden Drahtes NS zu nehmen ist, verbindet man die Klemmen III und IV mit einem Galvanometer, ersetzt die Normalkette durch eine stärkere Säule von etwa zwei Grove'schen Elementen, und dreht die Scheibe so lange, bis das Röllchen über den Steg O hinweg gegen N gelangt. Sowie dasselbe den gesuchten Nullpunkt überschreitet, muss sich die Stromesrichtung im Galvanometer umkehren. Man richtet den Zeiger, an welchem die Drehung des Instrumentes abgelesen wird, auf denselben.

Zur Prüfung, ob die Widerstände wirklich der Länge Nr des zwischen dem Nullpunkte und dem Röllchen r befindlichen Theiles des Platindrahtes NS entsprechen, werden die Klemmen I und II mit einer Kette, die Klemmen III und IV mit einem Galvanometer verbunden, welches einen so grossen Widerstand darbietet, dass gegen denselben der Widerstand Nr und der der Hauptleitung verschwindet. Bei verschiedener Stellung des Röllchens r müssen sich dann die am Galvanometer beobachteten Intensitäten wie die Längen Nr verhalten ¹⁾. Bei allen diesen Versuchen muss man die Widerstände der verschiedenen Zweige so gross nehmen, dass keine bedeutende Erwärmung des Drahtes Nr eintritt ²⁾.

¹⁾ Ueber diese Messungen s. E. du Bois-Reymond, Arch. f. Anatomie 1871, S. 608; Ges. Abh. 1, 257, sowie die Beschreibung des Universalgalvanometers von W. Siemens im III. Theil.

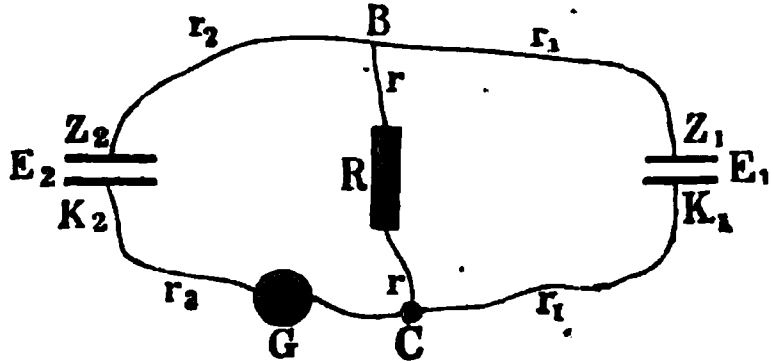
²⁾ Eine nicht sehr empfehlenswerthe, complicirtere Abänderung der Poggendorff'schen Compensationsmethode ist die von Raoult (Ann. de Chim. et de Phys. [4] 2, 317, 1864) angegebene Oppositionsmethode:

Er versieht das Galvanometer G , Fig. 214, mit sehr vielen Windungen von sehr dünnem und sehr langem übersponnenem Draht, gegen dessen Wider-

Bei der Methode von E. du Bois-Reymond wird, wie bei der 824 ursprünglichen Compensationsmethode von Poggendorff, die elektro-

stand r der der übrigen Theile der Leitung, BZ_2K_2C , zu vernachlässigen ist. Die Tangentenbussole im Zweige BC kann sodann entbehrt werden. Zuerst wird

Fig. 223.



die zu untersuchende Kette Z_2K_2 der Normalkette Z_1K_1 wie in Fig. 223 gegenübergestellt und durch Aenderung des Widerstandes r in der Brücke der Strom im Zweige BZ_2K_2GC auf Null reducirt. Sodann wird die Kette Z_2K_2 durch einen dicken Draht ersetzt, dessen Widerstand gegen den des Galvanometers verschwindet, und an letzterem die Intensität I_2 des Stromes bestimmt.

Bei der ersten Einstellung ergibt sich nach Gleichung 2), §. 353, unter Beibehaltung der daselbst gebrauchten Bezeichnungen, die elektromotorische Kraft der Kette K_2Z_2 :

$$E_2 = E_1 \frac{r}{r + r_1}.$$

Bei der zweiten Einstellung:

$$I_2 = E_1 \frac{r}{rr_1 + r_1r_2 + rr_2} \text{ bzw. } E_1 \frac{r}{(r + r_1)r_2},$$

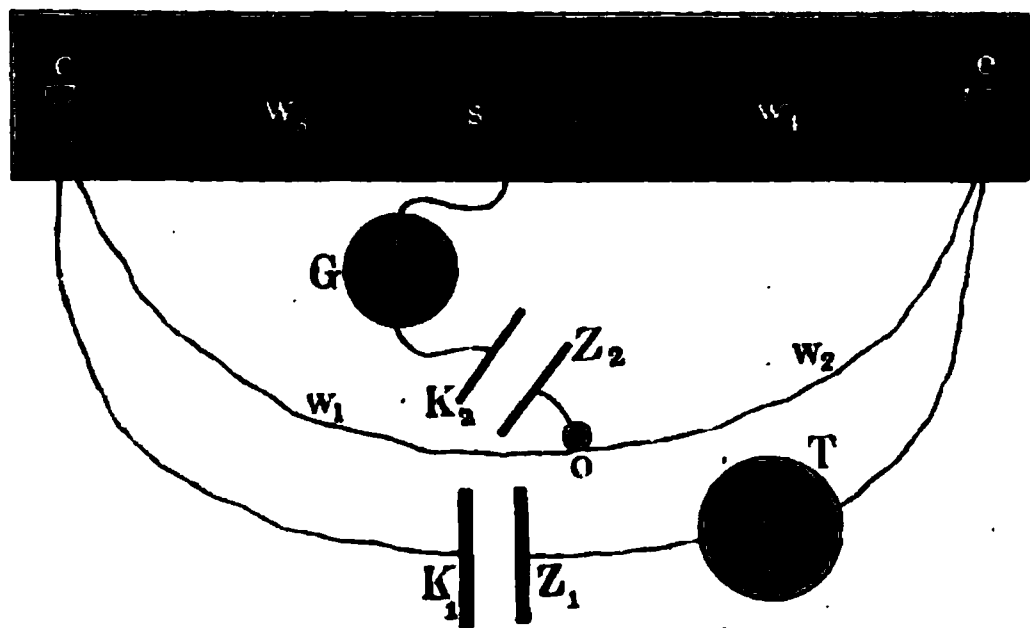
da r_2 sehr gross ist, also

$$E_2 = I_2 r_2.$$

Schaltet man nach einander verschiedene Ketten Z_2K_2 in den Kreis BZ_2K_2GC ein, so sind ihre elektromotorischen Kräfte direct den Intensitäten I_2 proportional.

Man hat hier ausser der Einstellung auf Null noch eine Intensitätsmessung vorzunehmen, die zu grösseren Fehlern Veranlassung geben kann, als

Fig. 224.



die einfache Messung von Drahtlängen bei der Methode von E. du Bois-Reymond.

Bei einer Methode von F. E. Neumann (nach Wild, Züricher Vierteljahrsschrift 2, 213, 1857) bedient man sich der in Fig. 224 gezeichneten Einrichtung des Rheostaten ce , den man mit einer constanten Säule K_1Z_1 nach Art der Wheatstone'schen Drahtcombination verbindet. In den Hauptzweig der Leitung cK_1Z_1e

fügt man noch eine Tangentenbussole T ein, in die Brücke so , welche das Galvanometer G enthält, die auf ihre elektromotorische Kraft zu untersuchende inconstante Säule K_2Z_2 . Man verstellt den Steg s so lange, bis das Galvanometer G keinen Strom in der Brücke so anzeigt, und bestimmt die Intensität I des Hauptstromes an der Tangentenbussole T . — Zweckmässig würde man, um die Polarisation in der inconstanten Säule zu vermeiden, in o einen Quecksilbernappf anbringen, und erst nach jedesmaligem Verstellen des Steges s durch Eintauchen des Endes des Leitungsdrahtes der Brücke os in denselben untersuchen, ob in der Brücke kein Strom mehr vorhanden ist.

motorische Kraft der Kette E_2 gemessen, während sie von keinem Strom durchflossen, also nicht polarisirt ist. Durch eine einfache Abänderung von Paalzow¹⁾ kann man auch ihre elektromotorische Kraft E_2^1 messen, während ein Strom hindurchfliesst, und zugleich ihren inneren Widerstand w bestimmen. Man verbindet die Pole $Z_2 K_2$ der Kette in der Combination von E. du Bois-Reymond noch durch einen Draht von bekanntem Widerstande λ_1 , Fig. 225, und verstellt wieder den Steg C ,

Fig. 225.

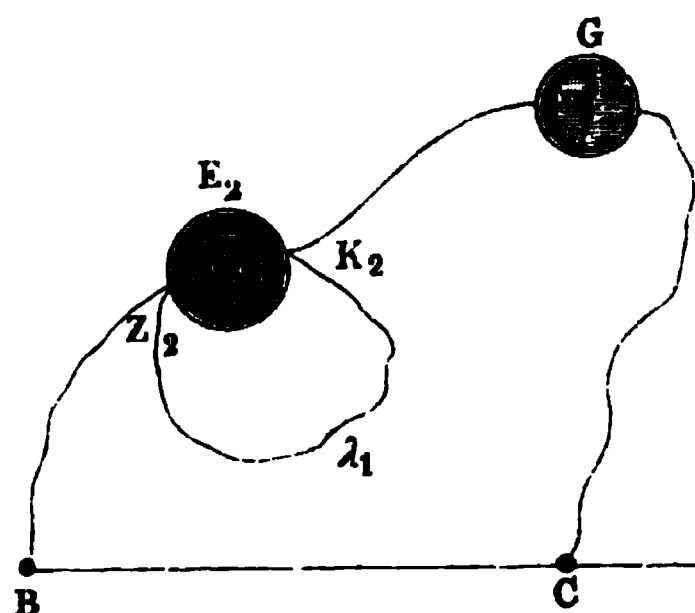
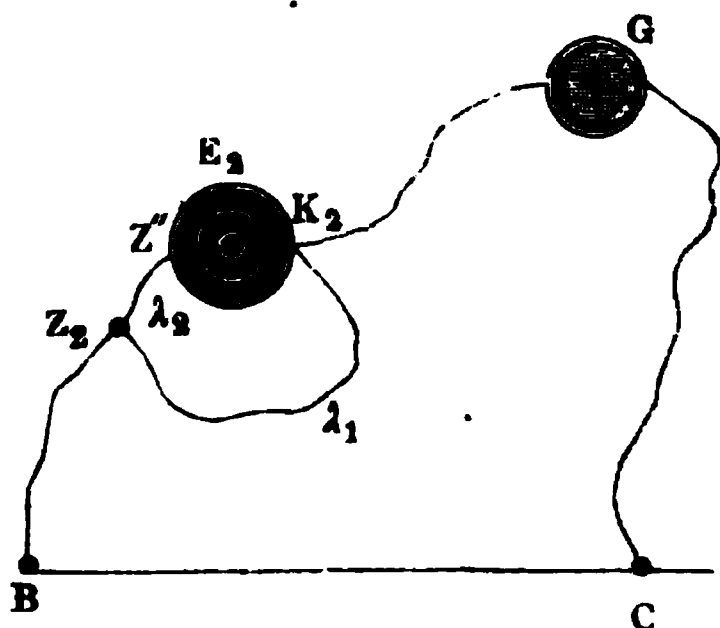


Fig. 226.



bis das Galvanometer G keinen Ausschlag zeigt. Der jetzt erforderliche Widerstand von BC sei r_1 . Dann fliesst durch die Kette E_2 noch ein Strom, durch den Draht BZ_2 und K_2GC aber nicht. Es muss also die durch E_2 in B und C gelieferte Spannungsdifferenz, welche zu ihrer ganzen elektromotorischen Kraft E_2^1 im Verhältniss von $\lambda_1 : \lambda_1 + w$ steht, gleich sein der durch die Kette E_1 in B und C gelieferten Spannungsdifferenz, d. h. es ist

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_1 + w} E_2^1 = \frac{r_1}{K} E_1 \quad 1)$$

wo K der Widerstand der constanten Kette K_1Z_1 und des sie schliessenden Drahtes BCS ist.

Sind die Widerstände der Zweige co , oe , cs und se durch w_1 , w_2 , w_3 , w_4 bezeichnet, so ist die elektromotorische Kraft E_2 der inconstanten Kette, wie sich nach den Kirchhoff'schen Formeln entwickeln lässt,

$$E_2 = I \frac{w_2 w_3 - w_1 w_4}{w_1 + w_2 + w_3 + w_4} .$$

Macht man $w_1 = w_2$, so ist

$$E_2 = I \frac{w_1 (w_3 - w_4)}{2w_1 + w_3 + w_4} .$$

Da hier in der inconstanten Kette selbst kein Strom fliesst, ist in ihr die Polarisation aufgehoben.

Setzt man an Stelle der Kette K_2Z_2 eine Normalkette von der elektromotorischen Kraft E_0 und ist die Stromintensität bei der gleichen Einstellung I_0 , nehmen w_3 und w_4 die Werthe w_{03} und w_{04} an, so kann man das Verhältniss von E_2 zu E_0 bestimmen. Man hat hier freilich bei jeder Ablesung sowohl die Messung der Längendifferenz $w_3 - w_4$, als auch der Intensität I vorzunehmen, so dass dadurch mehr Fehlerquellen in die Beobachtung eingeführt werden, als bei den vorher angeführten Methoden.

¹⁾ Paalzow, Pogg. Ann. 135, 326, 1868.

Wird der Draht BZ_2 und $Z_2\lambda_1K_2$ nicht direct an dem einen Pol der Säule E_2 angebracht, sondern ein Draht Z_2Z'' vom Widerstande λ_2 zwischengefügt, wie in Fig. 226, und die Länge BC auf den Werth r_2 gebracht, so dass wieder die Nadel im Galvanometer auf Null steht, so ist

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2 + w} E_2^1 = \frac{r_2}{K} E_1 \quad 2)$$

Aus den Gleichungen 1) und 2) folgt

$$w = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)r_2 - \lambda_1 r_1}{r_1 - r_2} .$$

Macht man $\lambda_1 = \lambda_2$, so ist

$$w = \frac{2r_2 - r_1}{r_1 - r_2} \lambda_1 \quad 3)$$

Aus der Gleichung:

$$E_2 = E_1 \frac{r_1}{K},$$

folgt dann weiter

$$E_2^1 = \frac{r_1}{r} \frac{\lambda_1 + w}{\lambda_1} E_2^1) \quad 4)$$

Nach der Methode von Ostwald²⁾ wird ein Helmholtz'sches 825 Calomelement [Hg, HgCl, ZnCl₂-Lösung (20 Proc.), amalgamirtes Zink], bestehend aus einem 10 cm hohen, 5 cm weiten Glase, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist und durch dessen Kautschukstöpsel der Zinkstab geht, durch einen Decaden-Widerstandskasten von 10×10 und 9×100 Einheiten geschlossen. Bei Anwendung von durch Carbonat neutralisirter Zinkchloridlösung vom specif. Gew. 1,409 bei 15° beträgt die Spannung an den Klemmen des Elementes 1 Volt (Temperaturcoefficient + 0,049). Die zu messende elektromotorische Kraft wird durch Abzweigungen vom Widerstandskasten bis auf 0,01 Volt compensirt und die Compensation an einem Capillarelektrometer abgelesen, dessen Ocularmikrometer 0,0001 Volt zu schätzen erlaubt. Für höhere elektromotorische Kräfte wird eine Säule von 5 oder mehr Calomel-elementen benutzt.

Um sich von der Richtigkeit der Klemmenspannung des Elementes gleich 1 Volt zu überzeugen, compensirt man die elektromotorische Kraft eines Normal-Clarkelementes, welches sich zu 1,4377 Volt bei 15° ergeben muss.

Freilich fließt hier durch das Calomelement der volle Strom, so dass man sich erst überzeugen muss, dass die Polarisation ausgeschlossen ist.

¹⁾ Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 2, 317, 1864. — ²⁾ W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 403, 1887; Beibl. 11, 829.

3. Quantitative Bestimmungen.

826 Wir wenden uns jetzt zur Mittheilung der quantitativen Bestimmungen von Potentialdifferenzen und elektromotorischen Kräfte.

a) Potentialdifferenzen zwischen Metallen.

Die numerischen Werthe der Potentialdifferenzen zwischen Metallen sind zuerst durch sorgfältige Versuche von R. Kohlrausch¹⁾ bestimmt worden. Er verwendete den §. 181 beschriebenen Condensator.

Die Condensatorplatten bestanden aus verschiedenen Metallen, Zink und Kupfer oder Platin und Zink u. s. w. Man verbindet sie für einen Augenblick durch einen Metalldraht, welcher an einen Harzstab angekittet ist, entfernt die eine Condensatorplatte von der anderen und bringt sie mit einem Kohlrausch-Dellmann'schen Elektrometer (vgl. §. 195) in Verbindung, an dem man, sei es durch Messung der Ablenkung der Nadel, sei es durch Messung des Winkels, um den man den dieselbe tragenden Faden tordiren muss, um sie in eine bestimmte Lage zurückzuführen, die in der Condensatorplatte angehäuften Elektricitätsmenge bestimmen kann. Kohlrausch hat zu diesem Zwecke umfangreiche Tabellen construirt, nach denen man den Einfluss der Luftströmungen etc. auf den Stand der Nadel des Elektrometers corrigirt. Da indess beim Einsetzen von Condensatorplatten von verschiedenem Metall die Platten nicht genau gleichen Abstand von einander behalten und so die Verstärkungszahl des Condensators jedesmal eine andere ist, so muss derselbe erst durch eine constante Elektricitätsquelle geladen und mit dieser Ladung seine Ladung bei Verbindung seiner Platten verglichen werden. Als eine solche Quelle benutzt Kohlrausch die Daniell'sche Kette, bestehend aus einer Zink- und Kupferplatte, die in Zinkvitriollösung und Kupfervitriollösung tauchen, welche Lösungen sich in heberförmigen Glasröhren befinden, die durch benetzte Bindfäden mit einander verbunden sind. Bei Ableitung der Zinkplatte dieser Kette erweist sich die Kupferplatte positiv elektrisch. Wir wollen die Potentialdifferenz an den beiden Platten mit F bezeichnen. Es wurden folgende Versuche angestellt²⁾:

1. Die Platten des Condensators, wir wollen annehmen, von Zink und Platin, wurden direct mit einander verbunden und ihre Ladung bestimmt. Dadurch ergab sich die der elektromotorischen Kraft $A = \text{Zn} | \text{Pt}$ proportionale Ladung.

1) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 88, 465, 1853. — 2) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 82, 1. 1851.

2. Die Kupferplatte der Daniell'schen Kette wurde mit der Platinplatte, die Zinkplatte derselben mit der Zinkplatte des Condensators verbunden. Er lud sich dabei durch die elektromotorische Erregung $B = F - \text{Cu} | \text{Pt}$. ($\text{Cu} | \text{Pt}$ mit dem negativen Vorzeichen, da Platin gegen Kupfer negativ ist.) — Nach dem Volta'schen Gesetz der Spannungsreihe (welches also als richtig vorausgesetzt wird) ist: $\text{Cu} | \text{Pt} = \text{Cu} | \text{Zn} + \text{Zn} | \text{Pt}$, also auch $B = F - \text{Cu} | \text{Zn} - \text{Zn} | \text{Pt} = F + \text{Zn} | \text{Cu} - \text{Zn} | \text{Pt}$. Werden die Endplatten der Daniell'schen Kette durch einen Kupferdraht verbunden, so ist in ihrem geschlossenen Kreise die elektromotorische Kraft $D = F + \text{Zn} | \text{Cu}$ thätig. Es ist also auch $B = D - \text{Zn} | \text{Pt}$.

3. Die Zinkplatte der Daniell'schen Kette wurde mit der Platinplatte, die Kupferplatte derselben mit der Zinkplatte des Condensators verbunden. Die Ladung desselben erfolgte durch die elektromotorischen Kräfte $C = \text{Zn} | \text{Cu} + F + \text{Zn} | \text{Pt} = D + \text{Zn} | \text{Pt}$.

Aus den Werthen B und C können die elektromotorischen Kräfte $\text{Zn} | \text{Pt}$ und D berechnet werden. Im Allgemeinen differirt der aus A direct gefundene Werth $\text{Zn} | \text{Pt}$ nur wenig von dem auf diesem Wege erhaltenen Werth derselben elektromotorischen Kraft. Ein Unterschied muss übrigens schon deshalb eintreten, weil bei directer Verbindung der Platten und bei der Verbindung mit den Polen der Säule die Capacitäten der geladenen Flächen, also die Vertheilungen der Elektricitäten sich ändern.

Kohlrausch benutzte zwei Condensatoren, den einen aus einer Zink- und Kupferplatte, den anderen aus zwei anderen Platten. Beide Condensatoren wurden unmittelbar nach einander mit der Daniell'schen Kette verbunden, damit man, ehe sich ihre elektromotorische Kraft veränderte, die elektromotorischen Kräfte der die Condensatoren bildenden Metalle mit der ihrigen vergleichen konnte. — Die auf diese Weise gefundenen elektromotorischen Kräfte verschiedener Metalle sind in folgender Tabelle unter II. verzeichnet¹⁾. Unter I. sind ältere Bestimmungen von Kohlrausch angegeben, bei denen die Condensatorplatten durch Seidenschnüre in verticaler Lage einander gegenüber erhalten wurden. Die elektromotorische Kraft $\text{Zn} | \text{Cu}$ ist gleich 100 gesetzt.

	$\text{Zn} \text{Cu}$	$\text{Zn} \text{Au}$	$\text{Zn} \text{Ag}$	$\text{Zn} \text{Pt}$	$\text{Zn} \text{Fe}$
I. . . .	100	112,7	105,6	106,4	74,7
II. . . .	100	115	109	123	—

Statt der Gold-, Silber-, Platin- und Eisenplatten dienten Kupfer- und Messingplatten, die auf galvanischem Wege mit den betreffenden Metallen überzogen waren. — Die Differenzen der Angaben I. und II. beruhen darauf, dass bei den älteren Beobachtungen I. das verschiedene Verhalten der oxydirten und blanken Zinkplatten nicht berücksichtigt war. Die Angaben II. beziehen sich auf eine kurz vorher gereinigte

¹⁾ R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 88, 472, 1853.

Zinkplatte. Eine oxydirte Zinkplatte ist gegen eine reine negativ, und zwar ist die elektromotorische Kraft zwischen beiden $\text{Zn} | \text{Zn O} = 0,399 \text{ Zn} | \text{Cu}$.

Berechnete Kohlrausch nach den Angaben I. die elektromotorischen Kräfte $\text{Fe} | \text{Cu}$ u. s. w., indem er, gemäss dem Gesetz der Spannungsreihe $\text{Fe} | \text{Cu} = \text{Zn} | \text{Cu} - \text{Zn} | \text{Fe}$ setzte, und bestimmte dieselben direct durch das Experiment, so erhielt er:

	$\text{Fe} \text{Cu}$	$\text{Fe} \text{Pt}$	$\text{Fe} \text{Au}$	$\text{Fe} \text{Ag}$
berechnet . . .	25,3	32,3	38	30,9
beobachtet . . .	31,9	32,3	39,7	29,8

Bis auf die Werthe $\text{Fe} | \text{Cu}$ stimmen diese Zahlen sehr gut.

Für D ergab sich im Mittel, wenn $\text{Zn} | \text{Cu} = 4,17$ ist, $D = 8,68$, also $F = 4,51$, oder

$$\text{Zn} | \text{Cu} = 0,48 D = 0,92 F.$$

- 827 Nach einem ganz analogen Verfahren fand Gerland ¹⁾ an mehreren längere Zeit an der Luft aufbewahrten oder sorgfältig mit Smirgel, Alkohol, Leinen und Leder geputzten Metallplatten folgende elektromotorische Kräfte:

	$\text{Zn} \text{Cu}$	$\text{Zn} \text{Ag}$	$\text{Cu} \text{Ag}$	$\text{Zn} \text{Au}$	$\text{Cu} \text{Au}$
blank	100	108,7	—	115,0	12,7
an der Luft gelegen	100	144,3	44,3	—	—

- 828 Nach der Methode von R. Kohlrausch findet Clifton ²⁾ die Potentialdifferenz der verschiedenen Metalle bei Vergleichung mit der Spannungsdifferenz C an den Polen des Elementes von Latimer Clark, wenn die Spannung des Daniell'schen Elementes D ist ($C = 1,273$ $D = 1,374$ Volts ³⁾):

$\text{Zn} \text{Fe}$	$\text{Fe} \text{Cu}$	$\text{Cu} \text{Hg}$	$\text{Zn} \text{Cu}$	$\text{Fe} \text{Hg}$	$\text{Zn} \text{Hg}$
0,694 D	0,095	0,200	0,789	0,295	0,989
$= 0,749$ Volts	0,102	0,216	0,852	0,318	1,067

- 829 Hankel ⁴⁾ hat derartige Messungen ausgeführt, bei denen die durch die Capacitätsänderungen bedingten Fehler der Methode von R. Kohlrausch vermieden sind. Eine beiderseits eben geschliffene Kupferplatte von 95 mm Durchmesser (die obere Condensatorplatte) trug an ihrem Rande drei je 18 mm lange, in gleichen Winkeln hervortretende Fortsätze, in deren Enden drei 30 mm lange, mit Schellack überzogene Glasstäbchen eingesetzt waren. An denselben waren drei dünne 1,2 m

¹⁾ Gerland, Pogg. Ann. 83, 513, 1868. — ²⁾ Clifton, Proceed. Roy. Soc. 26, 299, 1877; Beibl. 1, 568. — ³⁾ Wir geben hier die Originalzahlen, denen eine Vergleichung von D mit C von Latimer Clark zu Grunde liegt. Eine Umrechnung auf den neueren Werth $C = 1,438$ V. ist nicht wohl möglich. — ⁴⁾ Hankel, Elektrische Untersuchungen V. und VI. aus d. Abhandl. der mathem.-phys. Classe der königl. sächs. Gesellschaft 6, 1, 1861; 7, 385. 1865: Pogg. Ann. 115, 57; 126, 286.

lange Kupferdrähte befestigt, welche sich oben an drei, in eine horizontale Zinkplatte eingesetzte Schrauben anknüpften. Die Schrauben dienten zum Horizontiren der Kupferplatte. Die Zinkplatte hing an einer über Rollen gehenden Schnur, deren freies Ende an eine Scheibe geknüpft war. Durch Drehen der letzteren bis zu bestimmten Anschlagpunkten konnte die Kupferplatte auf bestimmte Höhen gehoben werden. Auf die Kupferplatte wurde ein Messingstück gesetzt, das oben in einer Schraubenklemme eine sehr dünne Platindrahtspirale trug. Diese wurde mit einem, mit dem Goldblatt eines Hankel'schen Elektrometers verbundenen isolirten horizontalen Platindraht verbunden.

Unter der Condensatorplatte war auf einer Serpentinplatte ein mit drei Stellschrauben versehenes Holzbrett angebracht, auf welches ein weiter Glaszylinder aufgekittet war. Auf seinem oberen Rande waren drei je $\frac{1}{4}$ Zoll hohe Schellackstäbchen befestigt, auf welche eine der Condensatorplatte genau gleiche Kupferplatte gelegt wurde, die durch die Stellschrauben horizontirt wurde. Diese Platte wurde durch einen Platindraht mit der Erde verbunden. Auf dieselbe wurden die zu untersuchenden, auf beiden Seiten genau eben geschliffenen Metallplatten gelegt und die obere Condensatorplatte den letzteren bis auf eine bestimmte, durch ein Ocularmikrometer gemessene Entfernung (0,94 mm) genähert. Sodann wurde der Platindraht an der oberen Platte mittelst eines weiteren Platindrahtes mit der Erde verbunden, die Verbindung unterbrochen und die obere Condensatorplatte auf 330 mm gehoben. Die freie Elektrizität in derselben verbreitete sich in das Elektrometer. Die Differenz E der Ausschläge des Goldblattes desselben wurde gemessen, während nach einander durch einen Commutator die dem Goldblatt gegenüberstehenden Metallplatten mit den Polen der sie ladenden Säule in der einen oder anderen Richtung erfolgte. Zu diesen Werthen musste der ursprüngliche Ausschlag des Goldblättchens ohne weitere Ladung addirt und die mit der Zeit variable Ladung der Säulenpole auf einen Normalwerth reducirt werden. Zur Vermeidung aller Störungen durch die Luftelektrizität brannte in dem Beobachtungszimmer eine kleine, zur Erde abgeleitete Alkoholflamme.

Bezeichnet man die elektromotorischen Erregungen zwischen der oberen Condensatorplatte K und dem ableitenden Platindraht Pt mit $K | Pt$, zwischen dem Platin und der Erde mit $Pt | E$, zwischen dem Platin und der unteren Kupferplatte mit $Pt | K_1$ und zwischen letzterer und der darauf liegenden Metallplatte M mit $K_1 | M$, so ist der der Ladung entsprechende Ausschlag am Elektrometer

$$A = \alpha (K | Pt + Pt | E) - \beta (M | K_1 + K_1 | Pt + Pt | E),$$

wo α und β Constante sind, die von den Ableitungsgrößen der Platten u. s. f. abhängen. Ersetzt man die Metallplatte M durch eine zweite gleich grosse M_1 , so ist bei gleichem Verfahren der Ausschlag

$$A_1 = \alpha (K | Pt + Pt | E) - \beta (M_1 | K_1 + K_1 | Pt + Pt | E)$$

oder $A - A_1 = \beta (M_1 | K_1 - M | K_1) = \beta (M_1 | K_1 + K_1 | M),$

oder nach dem Gesetz der Spannungsreihe

$$A - A_1 = \beta(M_1 | M).$$

Bei Anwendung verschiedener gleichgestalteter Metallplatten M_1 kann man so ihre elektromotorischen Kräfte gegen einander vergleichen.

Die Metallplatten wurden durch Schleifen mit gröberem und feinem Smirgelpapier und wiederholtes Abwischen mit einem reinen Handtuch oder durch Abfeilen mit neuen Feilen gereinigt.

Bei Anwendung einer frischen Zinkplatte betrug z. B. nach den nöthigen Correctionen im Mittel $A = -4,93$ Scalentheile (nach 19 Stunden $-4,43$), bei einer reinen Kupferplatte war $A_1 = -0,71$, so dass die elektromotorische Kraft $Zn | Cu = 4,22$ zu setzen ist.

Zur Bestimmung der elektromotorischen Wirkung des Quecksilbers wurde dasselbe in einem eisernen Trichter unter die obere Condensatorplatte gebracht und sonst in gleicher Weise beobachtet. So ergaben sich die Werthe der folgenden Tabelle, wo die Spannung $Zn | Cu = 100$ gesetzt ist. Will man die Spannung zweier beliebiger Metalle erhalten, so hat man die neben ihren Namen stehenden Zahlen von einander zu subtrahiren.

	Gefeilt	Geputzt	Nach 1 bis 2 Tagen	Nach 7 Tagen	Nach 2 weiteren Monaten
Al	209	225—220	—	165	140
Zn, amalg.	—	200?	—	—	—
Zn	192	200	188	—	157
Cd	175	181	—	164	139
Pb	151	156	—	135	151
Sn	145	149	—	164	152
Sb	131	131	—	121	113
Bi	118	130	116	110	106
Neusilber	—	125	—	—	105
Messing	—	122	110	—	—
Hg	—	119	60	—	—
Fe	—	116	—	100	95
Stahl	—	116—108	—	—	93
Gusseisen	—	116—108	—	—	96
Cu	—	100	—	86	—
Au	—	90	—	81	—
Pd	—	85	—	—	—
Ag	—	82	—	70	82
Coaks	—	78	—	78	—
Platin	—	77	—	—	—

830 Die Aenderungen sind also je nach der Art der Behandlung und mit der Zeit häufig sehr beträchtlich. Die Potentialdifferenzen nehmen mit der Zeit ab.

Nach Ayrton und Perry ¹⁾ (vergl. die Methode §. 845) sind die 831 elektromotorischen Kräfte in Volts ²⁾ zwischen käuflichen Metallen bezw. Kohle (also ohne besondere Bearbeitung ihrer Oberfläche) bei 18° C.:

	C	Cu	Fe	Pb	Pt	Sn	Zn	Zn, amalg.	Messing
C	0	0,370	0,485	0,858	0,113	0,795	1,096	1,208	0,414
Cu	—0,370	0	0,146	0,542	—0,238	0,456	0,750	0,894	0,087
Fe	—0,485	—0,146	0	0,401	—0,369	0,313	0,600	0,744	—0,064
Pb	—0,858	—0,542	—0,401	0	—0,771	—0,099	0,210	0,357	—0,472
Pt	—0,113	0,238	0,369	0,771	0	0,690	0,981	1,125	0,287
Sn	—0,795	—0,456	—0,313	0,099	—0,690	0	0,281	0,463	—0,372
Zn	—1,096	—0,750	—0,600	—0,210	—0,981	—0,281	0	0,144	—0,679
Zn, amalg.	—1,208	—0,894	—0,744	—0,357	—1,125	—0,463	—0,144	0	—0,822
Messing .	—0,414	—0,087	0,064	0,472	—0,287	0,372	0,679	0,822	0

Hallwachs ³⁾ findet nach der §. 210 erwähnten Methode die 832 relativen Contactpotentiale:

$$\begin{array}{ll} \text{Zn} | \text{Cu} = 100 \text{ (0,843 V.)} & \text{Zn} | \text{Ag} = 121 \text{ (1,020 V.)} \\ \text{Zn} | \text{Pt} = 118 \text{ (0,995 V.)} & \text{Al} | \text{Zn} = 13 \text{ (0,109 V.)} \end{array}$$

Als Nadeln des Quadrantelektrometers dienten dünne, bisquitförmig mit ausgeschnittenen Sektoren geformte Bleche von chemisch reinem Kupfer, Silber, Platin, Aluminium, sehr wenig blei- und cadmiumhaltiges Schablonenblech aus Zink. Sie waren mit feinstem Bimssteinpulver und Stearinöl, dann mit Fliesspapier und Leder geputzt. Von dem Einhängen bis zur Messung vergehen etwa fünf Minuten. Die Ladung V der Quadranten geschah durch etwa 14 bis 18 Volts, welche von einem in den Stromkreis von 10 Chromsäureelementen eingeschalteten Widerstande abgezweigt waren.

Die Spannung der Kupfernadel gegen die Messingquadranten $\text{Cu} | \text{Q}$ änderte sich in 18 Stunden von $-0,018$ bis $-0,056$, die Spannung $\text{Ag} | \text{Q}$ in 15 Stunden von $-0,196$ bis $-0,218$, $\text{Zn} | \text{Q}$ in 4 Stunden von $0,825$ bis $0,755$, $\text{Al} | \text{Q}$ sank während eines halben Jahres auf $0,2$ V. und stieg beim Putzen auf $0,94$.

Durch Erwärmen oder Befeuchten sinkt die Differenz einer mit Messing überzogenen Nadel von $\text{M} | \text{Q}$ von $0,1$ bis $0,02$, wodurch die Spannung gegen die Quadranten auf Null reducirt werden kann.

Pellat ⁴⁾ verwendet folgende indirecte Methode zur Bestimmung 833 der Potentialdifferenz zwischen Metallen. Zwei mit Quecksilber gefüllte

¹⁾ Ayrton und Perry, Phil. Transact. 1880, S. 1; Beibl. 4, 665. Andere Data auch von Hoorweg, Wied. Ann. 9, 562, 577, 1880. — ²⁾ Weitere Messungen über die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Zinkamalgam ($0,49$ Volts) von Pellat (Compt. rend. 104, 1099; Beibl. 11, 587) s. indess im Cap. Polarisation unter Polarisation des Quecksilbers und Theorie. — ³⁾ Hallwachs, Wied. Ann. 29, 10, 1886. — ⁴⁾ Pellat, Compt. rend. 104, 1099, 1887; Beibl. 11, 137.

Gläser *A* und *B*, von denen *A* weit, *B* eine fast capillare Röhre ist, communiciren mit einander. Ein drittes, sehr weites Glas *C* enthält ebenfalls Quecksilber. Ueber dasselbe sind in *B* und *C* Schichten angesäuerten Wassers gegossen, welche durch einen eben damit gefüllten Heber verbunden sind. Das Quecksilber in *A* und *C* ist mittelst Platindrähten mit einem Galvanometer verbunden. Aendert man auch nur sehr wenig die Contactfläche zwischen dem Quecksilber und der Säure in *B*, so zeigt das Galvanometer, wie beim Capillarelektrometer von Lippmann, einen je nach der Richtung der Aenderung verschieden gerichteten Strom an. Wird in den Schliessungskreis eine elektromotorische Kraft eingeführt, welche in geeignetem Sinne die kleine Oberfläche des Quecksilbers in *B* polarisirt, die grosse in *C* aber nicht, so kann man jene Ströme compensiren oder umkehren. Die völlige Compensation wird durch eine elektromotorische Kraft $e = 0,97$ Volts erreicht; dann bewirkt eine Aenderung der Contactfläche keinen Strom, und es soll also die Potentialdifferenz an der Quecksilberoberfläche *C* und der Säure gleich $0,97$ Volts sein ¹⁾.

Bei Anwendung von flüssigem Zinkamalgam statt des Quecksilbers und saurem Wasser ist die Potentialdifferenz fast Null ($0,02$ Volts im gleichen Sinne, wie das Quecksilber).

Eine Kette, bestehend aus flüssigem Zinkamalgam *A* und Quecksilber *M*, welche durch saures Wasser *L* getrennt sind und durch Platindrähte *P* mit dem Galvanometer communiciren, hat die elektromotorische Kraft:

$$E = P | A + A | L + L | M + M | P = 1,44.$$

Da $L | M = 0,97, \quad A | L = - 0,02,$

so ist $P | A - P | M = M | A = 0,49$ Volts.

Unter obiger, indess anfechtbarer Annahme wäre die Potentialdifferenz zwischen den Metallen, Quecksilber und Amalgam bestimmt.

834 Exner und Tuma ²⁾ lassen einen Quecksilberstrahl durch einen gut geputzten verticalen, zur Erde abgeleiteten Metallcylinder *M* tropfen, so dass er in demselben zerfällt, und verbindet das Quecksilber mit dem Elektrometer. Die Ausschläge entsprechen der Potentialdifferenz Erde | *M* + Hg | Erde. Indem die Erde als metallischer Leiter angenommen wird, was nicht wohl statthaft ist, wenn nicht etwa die beiderseitige Ableitung durch die Gasleitung stattfindet und dieselbe beiderseits mit der Erde in gleicher Weise in Berührung ist, soll dieser Werth gleich $M | Hg$ sein. Dann ergibt sich die Potentialdifferenz:

Na	Mg	Zn	Al	Pb	Sn	Fe	Cu	Ag	Pt	Au	C
2,47	1,38	1,08	0,98	0,72	0,67	0,56	0,33	0,18	0,05	— 0,15	0

Diese Werthe sind nahe gleich den Potentialen von Wasser, in welches ein zur Erde abgeleitetes Metall eingesenkt wird. Danach

¹⁾ Siehe Bd. II beim Cap. Capillarelektrometer. — ²⁾ Exner u. Tuma. Wien. Ber. [2] 97, 917, 1888; Beibl. 13, 183.

sollten alle blank geputzten Metalle mit einer Feuchtigkeitsschicht bedeckt sein, und das Potential dieser letzteren wäre in den zuletzt erwähnten Versuchen gemessen.

Trotz der Sorgfalt, mit der die erwähnten Bestimmungen zum Theil 835 ausgeführt sind, ist doch nicht anzunehmen, dass sie wirklich die zwischen den ganz reinen Metallen thätigen elektromotorischen Kräfte angeben. Ebenso, wie sich die Oberfläche der Metalle und ihre elektromotorische Kraft gegen einander nach längerem Liegen an der Luft verändert, sind die Metalle auch unmittelbar nach dem Putzen mit einer dünnen Schicht von condensirten Gasen, von Oxyd u. s. f. bedeckt. Bei Anwendung poröser Stoffe, wie Smirgel und von Flüssigkeiten, wie Alkohol u. s. f., werden auf die Metalle Stoffe gebracht, die sich selbst auf ihnen mehr oder weniger condensiren oder Stoffe condensirt enthalten, welche auf die Metalle übergehen können und mit grosser Kraft auf ihnen festgehalten werden. Sind also auch bei den vorliegenden Versuchen, namentlich von Hankel, die Metalle durch gleiche Behandlung auf möglichst gleichen Zustand gebracht, so ist doch der Einfluss dieser störenden Verhältnisse der Natur der Sache nach nicht zu vermeiden.

Auch zeigen die Versuche von Hankel direct diese Einwirkungen.

Der wichtige Einfluss dieser Oberflächenschichten ist nach Hankel 836 noch mehrfach studirt worden. Pellat¹⁾ schaltet in den Schliessungskreis eines Elementes einen Rheostaten ein. Die Enden des letzteren werden mit den nach Art eines Condensators angeordneten Metallplatten verbunden, deren Potentialdifferenz gemessen werden soll. Durch Veränderung der Länge des Rheostaten wird die durch den Strom an seinen Enden verursachte Potentialdifferenz abgeändert, bis sie gleich und entgegengesetzt der der Platten ist, also die eine oder die andere derselben nach der Isolirung an einem Hankel'schen Elektrometer keinen Ausschlag giebt. Diese Methode ist bis auf $\frac{1}{500}$ der Potentialdifferenz der Daniell'schen Kette genau²⁾.

Zunächst wirkt hierbei die Härte der Metalle, je nachdem sie ganz rein und weich oder durch Reiben mit Smirgelpapier auf der Oberfläche gehärtet sind. Ihre Potentialdifferenz gegen Gold ist in beiden Fällen P_w und P_h in Volts:

	Zn	Pb	Sn	Sb	Ni	Bi	Stahl
P_w . . .	0,85	0,70	0,60	0,44	0,38	0,36	0,29
P_h . . .	0,08	0,77	0,73	0,49	0,45	0,48	0,44
	Fe	Messing	Cu	Pt	Au	Hg	
P_w . . .	0,29	0,29	0,14	— 0,03	— 0,04	— 0,06	
P_h . . .	0,38	0,37	0,22	+ 0,06	+ 0,07	+ 0,04	

¹⁾ Pellat, Compt. rend. 80, 990, 1880; Beibl. 4, 668. Thèse de Docteur, Nr. 461; Beibl. 5, 606. — ²⁾ Diese Methode ist schon im Jahre 1862 von W. Thomson angedeutet und benutzt; vgl. Proc. Literary and Phil. Soc. of Manchester 1862, Jan. 21, Reprint of Papers, p. 317; Beibl. 5, 801.

Das Nickel ist durch Reiben mit Leinwand, das Platin mit Leinwand oder Filtrirpapier, das Silber mit Filtrirpapier gehärtet. Mattes und blankes Gold und Silber zeigen keine Unterschiede.

Auch hier können schon durch den Smirgel u. s. f. Oberflächenschichten auf die Metalle gebracht sein.

Zwischen Zink und Kupfer ist hiernach nach dem Putzen mit Tripel und Waschen mit absolutem Alkohol $E = 0,75$ Volts, nach dem Abreiben mit Smirgel und Waschen mit Alkohol 0,9.

Die Potentialdifferenz $\text{Cu}|\text{Au}$ ist gleich 0,137 gegen die eines Elementes von Latimer Clark (1,430 statt 1,437 Volts), wenn das Kupfer mit Tripel geputzt und mit absolutem Alkohol gewaschen ist; sie ist nach kurzem oder langem Eintauchen des Kupfers in Schwefelwasserstoffgas nach dem Waschen mit Alkohol 0,201¹⁾. Die Farbe zeigt an, dass, wenn die Oberflächenschicht noch lange nicht die Dicke einer Wellenlänge betrug, die Aenderung ihr Maximum erreicht hatte. — Eine mit feinem Smirgelpapier und mit Alkohol abgeriebene Zinkplatte giebt mit Gold $\text{Zn}|\text{Au} = 0,698$, nach 14 Tagen 0,523, obgleich das Zink noch blank ist; nach dem Abreiben mit Tripel und Waschen mit Alkohol 0,607, nach neuem Abreiben mit Smirgel und Waschen 0,738, welche Zahl mit der Zeit auf 0,690 sinkt und beim Abreiben mit Tripel und Alkohol nicht wie vorher 0,607, sondern 0,693, also grösser als vorher bei gleicher Behandlung ist. Pellat glaubt daraus schliessen zu können, dass diese Aenderung nicht durch chemische Veränderung, sondern durch eine Art mechanischer Härtung der Oberfläche bedingt ist. Auch andere Metalle werden durch solche Härtung positiver, schnell vorübergehend, wenn sie nur ganz oberflächlich ist (Abreiben mit Leinen oder Filtrirpapier), langsamer, wenn sie tiefer wie beim Abreiben gehen. Platin, Gold und Silber können dabei kaum gehärtet gegen eine Goldplatte schwach negativ, gehärtet positiv sein. Zink zeigt dies am stärksten, Kupfer weniger, Blei noch weniger. Bei Abnahme des Druckes nimmt in allen Gasen, Luft, Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserstoff, die Potentialdifferenz zwischen Zink und Kupfer zu, am stärksten bei Sauerstoff, am schwächsten bei Wasserstoff. Diese Aenderungen gehen gegen die Druckänderungen stets nach. Sie rühren also von Oberflächenänderungen her. In stark verdünnten Gasen sind bei gleichem Druck die Potentialdifferenzen nahe die gleichen; nur in Wasserstoff sind sie etwas grösser. — Mit steigender Temperatur werden die Metalle positiver, mit fallender negativer, z. B. Kupfer um 0,03 Volts zwischen 15° und 35°. Eisen verhält sich ähnlich, Stahl verändert sich weniger, Zink mehr. Gewöhnlich dauern die Veränderungen nach der Abkühlung noch an.

837 Ebenso wie die elektromotorische Kraft der Metalle unter einander durch Oxyd- und Oberflächenschichten geändert wird, welche allmählich

¹⁾ Pellat, Journ. de Phys. 10, 68, 1881; Beibl. 5, 446.

in der Luft auf ihrer Oberfläche entstehen können, wird dieselbe auch geändert, wenn Gase von der einen von zwei gleichartigen Metallplatten absorbiert werden oder auch chemisch auf sie einwirken.

Legt man nach E. Becquerel¹⁾, auf eine auf ein Elektroskop geschraubte Platinplatte eine zweite, die bis auf ihre Berührungsstelle mit der ersten lackirt ist, so erhält man, wenn die Platten längere Zeit an der Luft gestanden haben, beim Trennen derselben keine Anzeige von Elektrizitätserregung. Taucht man aber die obere Platte vor dem Versuch in Wasserstoffgas, so wird sie positiv, die mit Luft bekleidete negativ; sie verhält sich zu letzterer wie Zink zu Kupfer. — Werden beide Platten ganz lackirt, so erhält man beim Einsenken der einen in Wasserstoff viel schwächere Wirkungen.

Bei diesem Versuch wird das Wasserstoffgas bzw. der Sauerstoff der Luft vom Platin absorbiert und das mit Wasserstoff beladene Platin Pt_H ist gegen die mit Luft resp. condensirtem Sauerstoff bekleidete Platte Pt_O positiv.

In ähnlicher Weise verhält sich eine in Chlor eingesenkte Silberplatte nach dem Herausnehmen gegen eine frische elektronegativ²⁾.

Sehr gut kann man diesen Einfluss der umgebenden Gase mit dem §. 227 beschriebenen Apparate nachweisen, wenn man die Halbringe aus Kupfer und aus Eisen oder Zink bildet und den Apparat in einen Glaskasten einschliesst³⁾. Während sich das Zink oder Eisen an der Luft positiv erweist, wird es bei Füllung des Glaskastens mit Schwefelwasserstoff negativ. — Ebenso ist bei einem Ringe aus Nickel und Kupfer in der Luft das Kupfer negativ, in Chlorwasserstoff positiv.

Hierbei bilden sich auf den Platten Schichten von Schwefelmetall oder Chlormetall, welche noch mit Wasserstoff bedeckt sein können, wodurch zu den Erregungen der einander berührenden Metalle unter einander noch die der gebildeten Oberflächenschichten gegen die Metalle treten.

Nach einer ganz ähnlichen Methode hat Schulze-Berge⁴⁾ Versuche über die Potentialdifferenz zwischen den 15 cm grossen vergoldeten Messingplatten oder den mit Platinfolie belegten Kupferplatten zweier Condensatoren unter Anwendung eines Quadrantelektrometers angestellt. Die Condensatoren waren zur Vermeidung von äusseren Influenzen mit einem auf einem Stanniolblatt stehenden Blechkasten umgeben, der Leitungsdraht zum Quadrantenpaar lag in einem abgeleiteten Blechrohre, ebenso war das Elektrometer von einer abgeleiteten Blechhülle bedeckt.

Die eine Platte wurde auf ein flaches cylindrisches Messinggefäss gelegt und dasselbe mit Gasen gefüllt und dann der anderen, welche nur

¹⁾ E. Becquerel, Compt. rend. 22, 677, 1846. — ²⁾ Vergl. F. Exner, Wied. Ann. 9, 591, 1880. — ³⁾ J. Brown, Nature 18, 12, 1878; Phil. Mag. [5] 7, 189, 1879. — ⁴⁾ Schulze-Berge, Wied. Ann. 12, 293, 1881.

der Luft ausgesetzt war, gegenübergestellt. Mit Ozon beladenes Platin, Gold, Messing erwiesen sich negativ, mit Wasserstoff beladenes Platin stark positiv gegen die Metalle in der Luft (bis ca. 0,214 D.), Gold kaum merklich positiv gegen eine mit Luft beladene Platte. Messing zeigte im Wasserstoff Unregelmässigkeiten.

Diese Ladungen verschwinden mit der Zeit. Wurde unter möglichster Vermeidung aller äusseren Influenzwirkungen die obere mit Gasen beladene Platte des Condensators auf einen solchen Werth gebracht, dass er sich bei ihrer Entfernung von der unteren Platte nicht änderte, und dann erst nach einigen Minuten mit den auf demselben Potential befindlichen Quadranten des Elektrometers während der Annäherung an die untere Platte verbunden, so zeigte die Nadel des Elektroskops eine positive Ablenkung, wenn die obere Platte in Folge der Gasbeladung positiv war, und umgekehrt. Bei Entfernung der oberen Platte von der unteren zeigte sich diese Ablenkung nur sehr schwach oder gar nicht, häufig auch in entgegengesetztem Sinne. Der Grund dürfte das allmähliche Verschwinden der Gasschicht sein. Ist die obere Metallplatte auf dem Potential Null, die bedeckende Gasschicht auf $+2P$ und durch die Kette der ersteren und letzteren das Potential $-2P$ ertheilt, so heben sich die Wirkungen auf die untere Condensatorplatte gerade auf, beim Abheben zeigt sich keine Ladung. Verschwindet das Gas, so bleibt ein Ueberschuss vom negativen Potential $-P$ übrig, welcher aber durch die Influenz der unteren abgeleiteten Platte auf $-1/n \cdot P$ sinkt. Verbindet man die Platte jetzt mit dem auf dem Potential P verbleibenden Elektrometer, so fliesst aus letzterem negative Elektrizität zu der Platte. Hebt man sie von der unteren ab, so fliesst die durch die untere in der oberen Platte gebundene Elektrizität wieder in das Elektrometer zurück und ein umgekehrter Ausschlag erfolgt.

Aehnliches zeigt sich bei Beladung der unteren Platte mit Gas.

- 840 Auch kann man nach J. Brown ¹⁾ behufs genauerer Messungen die Halbringe (§. 227) ganz von einander getrennt an Stelle der Quadranten in ein Quadrantelektrometer einsetzen, die darüber schwebende Halbnadel durch Verbindung mit dem einen oder anderen Pol einer andererseits abgeleiteten, z. B. einer 100paarigen Daniell'schen Batterie laden und die Halbringe abwechselnd in der einen oder anderen Richtung durch einen Commutator mit den Polen eines Elementes von bekannter elektromotorischer Kraft D , z. B. eines Daniell'schen, verbinden. Ist P die Potentialdifferenz der Halbringe, und sind in beiden Fällen die Ablenkungen der Nadel a und b , so ist $a = \text{const} (D + P)$, $b = \text{const} (D - P)$, also $P/D = (a - b)/(a + b)$.

Danach vermindern zwei Zink-Kupferhalbringe, von denen der erstere positiv ist, in gewöhnlicher Luft allmählich ihre Potentialdifferenz

¹⁾ J. Brown, Phil. Mag. [5] 7, 109, 1879; Proc. Roy. Soc. 41, 294, 1887; Beibl. 11, 261.

auf $P = 0,64 D$. Verlängert man die Curve der P rückwärts bis zur Zeit $t = 0$ als Abscisse, so wird P der Differenz der Verbrennungswärmen von Zink und Kupfer etwa äquivalent (s. später). Wird die Luft durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet, so sinkt nach längerer Zeit P auf 0,51 und steigt wieder auf 0,65 bei Zulassen von äusserer Luft.

Die Potentialdifferenz von Eisen und Kupfer in der Luft (Eisen positiv) wird in Schwefelwasserstoff umgekehrt, P wächst bis auf $-0,35$ und fällt dann auf $-0,3 D$. Beim Stehen an der Luft wird wieder das Eisen positiv ($P = +0,32 D$). Aehnlich verhalten sich Halbringe von Eisen und Silber. In Luft ist $P = 0,23 D$, in Schwefelwasserstoff sinkt P bis auf $-0,4 D$. In Chlorwasserstoff ist in einem Ringe aus Nickel und Kupfer entgegen dem Verhalten in der Luft das Kupfer positiv.

b) Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten.

Zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft zwischen Metallen 841 und Flüssigkeiten wurde von Hankel¹⁾ die schon §. 829 beschriebene, frei aufgehängte Condensatorplatte von Kupfer mit Platinspirale, welche zur Erde abgeleitet werden konnte, benutzt. Unter derselben war aber jetzt auf der Serpentinplatte ein Trichter aufgestellt, der auf einem mit Stellschrauben versehenen Brett befestigt war. Der obere Rand des Trichters war eben geschliffen und hatte, wie die obere Condensatorplatte, einen Durchmesser von 95 mm. Der Trichter war unten mit einem U-förmigen Rohr verbunden, dessen einer Schenkel etwa in der Höhe des Randes des Trichters erweitert war. Der eben geschliffene Rand des Trichters wurde horizontal gestellt, derselbe sodann mit Flüssigkeit gefüllt, bis sie eine an einem horizontalen, über den Trichter gebrachten Arm in der Ebene seines Randes befindliche Spitze berührte.

In die mit dem Trichter verbundene Glasröhre wurde ein Metallstab M eingesenkt, dieser durch einen Platindraht zur Erde abgeleitet und durch Ableiten, Senken, Isoliren, Heben der oberen Condensatorplatte die Spannung in ganz gleicher Weise bestimmt, wie oben (§. 829) beschrieben wurde.

Da die obere Condensatorplatte gegenüber einer anderen Kupferplatte fast genau dieselbe Spannung ergab, als sie direct untersucht wurde und nachdem sie dicht über der Wasserfläche W im Trichter zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft $W | Cu$ gedient hatte, so konnte die etwaige Condensation des Wassers auf derselben keinen wesentlichen Einfluss gehabt haben.

¹⁾ Hankel, Elektr. Untersuchungen, VI. Abhandl. der math.-phys. Classe der königl. sächs. Gesellschaft 7, 585, 1865; Pogg. Ann. 126, 286.

Ist die Erregung der oberen Condensatorplatte durch das Platin $K | Pt$, des Platins durch die Erde $Pt | E$, die des Platins mit dem in das Wasser eingesenkten Metall M gleich $Pt | M$, die des Wassers durch dieses Metall $M | W$, so entspricht die Ladung A_1 der Formel

$$A_1 = \alpha(K | Pt + Pt | E) - \beta(W | M + M | Pt + Pt | E),$$

wo α und β Constante sind, die von den Ableitungsgrößen der gegenüberstehenden Leiter abhängen. Wird nun der Trichter getrocknet, auf denselben eine reine Platte vom Metall M gelegt und letztere durch einen Platindraht zur Erde abgeleitet, die Condensatorplatte ihr wieder auf dieselbe Entfernung genähert, wie dem Wasser, sodann entfernt und wie vorher die Ladung des Elektroskopes A_{II} gemessen, so ergibt sich

$$A_{II} = \alpha(K | Pt + Pt | E) - \beta(M | Pt + Pt | E).$$

Durch Subtraction beider Gleichungen erhält man

$$A_{II} - A_1 = \beta(W | M).$$

Wird an Stelle der Platte M auf den Trichter eine reine Zinkplatte gelegt und das Verfahren wiederholt, so erhält man einen Ausschlag am Elektrometer

$$A_{III} = \alpha(K | Pt + Pt | E) - \beta(Zn | Pt + Pt | E).$$

Also

$$A_{III} - A_{II} = \beta(Zn | M).$$

Es lässt sich also die Spannung zwischen Wasser und dem Metall M direct mit der zwischen Zink und Metall M oder auch nach §. 829 zwischen Zink und Kupfer vergleichen.

Im ersten Moment des Eintauchens, als noch während des Einsenkens die leitende Verbindung der oberen Condensatorplatte zur Erde entfernt wurde, lud sich bei Anwendung des Kupferstabes M das Wasser positiv. Diese Ladung kehrt sich indess sehr schnell in die entgegengesetzte um. — Um diese Aenderungen besser zu studiren, wurde als untere Condensatorplatte K eine Metallplatte, z. B. von Platin (Pt), benutzt, die nur eine schwache Spannung gegen die obere K zeigt, dieselbe durch einen Platindraht zur Erde abgeleitet und die Ladung A_{IV} wie oben bestimmt. Hierdurch ergab sich

$$A_{IV} = \alpha(K | Pt + Pt | E) - \beta(Pt | E).$$

Sodann wurde die untere Metallplatte z. B. mit einem polirten Kupferstück Cu verbunden, welches in Wasser tauchte, und die obere Platte der unteren auf 0,95 mm genähert. Etwa nach 10 Minuten wurde in das Wasser ein frisches, durch einen Platindraht mit der Erde verbundenes Kupferstück Cu_1 eingesenkt und sogleich die Verbindung der oberen Platte mit der Erde aufgehoben. Bei dem Heben derselben ergab sich die Spannung

$$A_V = \alpha(K | Pt + Pt | E) - \beta(Pt | Cu + Cu | Cu_1 + Cu_1 | W_1 + W_1 | W + W | Cu + Cu | Pt + Pt | E),$$

wo $\text{Cu} | \text{Cu}_1$ die Spannung zwischen dem frischen und dem oberflächlich veränderten Kupfer, $\text{Cu}_1 | \text{W}_1$ die Spannung zwischen letzterem und dem an der Oberfläche des Kupfers eventuell veränderten Wasser, $\text{W}_1 | \text{W}$ die Spannung zwischen letzterem und dem reinen Wasser, $\text{W} | \text{Cu}$ die Spannung zwischen diesem und dem frisch eingetauchten Kupfer bezeichnet. Es ist also bei der Subtraction

$$A_{IV} - A_V = \beta (\text{Cu} | \text{Cu}_1 + \text{Cu}_1 | \text{W}_1 + \text{W}_1 | \text{W} + \text{W} | \text{Cu}).$$

Dieser Werth misst die Aenderung der elektromotorischen Kraft des Kupfers gegen das Wasser bei längerem Eintauchen.

In ähnlicher Weise wurden auch die elektromotorischen Kräfte zwischen den übrigen Metallen und dem Wasser, sowie die in ihnen in Folge längeren Eintauchens eintretenden Aenderungen bestimmt.

Die erhaltenen Werthe giebt die Tabelle auf S. 706.

Im Allgemeinen bewirken danach die gefeilten Metalle gleich beim 842 ersten Eintauchen eine stärkere negative Erregung des Wassers, als die polirten. — Die Zeitdauer der Veränderungen ist bei den verschiedenen Metallen verschieden. Bei gefeiltem Kupfer, Silber und Wismuth findet die Aenderung der negativen, bei gefeiltem Eisen die der positiven Erregung des Wassers schneller statt, als bei den polirten Metallen, langsamer dagegen bei gefeiltem Zinn und Neusilber. Bei Gold und Palladium findet die Aenderung erst schneller, dann langsamer statt, als bei Kupfer und Silber; beim gefeilten Golde tritt, wenn die positive Ladung des Wassers nahe auf 0 gesunken ist, zuweilen wieder eine kurze Rückkehr in den positiven Zustand ein. Beim Zink steigt die negative Spannung des Wassers (— 16) erst (auf — 26) und nimmt dann wieder ab, bleibt aber meist auf einem etwas höheren Werth als anfangs (— 20). Gefeiltes Zinn zeigt gleich eine grössere negative Spannung (— 30) als polirtes, dieselbe nimmt aber schnell auf einen kleineren Werth (— 10) ab, als die des polirten erreicht. Beim Eisen, deutlicher noch beim harten Stahl, nimmt auch die positive Spannung des Wassers erst ab und steigt sodann schnell wieder auf einen relativ hohen Werth. Da die Veränderung der Metalloberflächen, welche bei den meisten Metallen die negative Ladung des Wassers bedingt, auch bei längerem Liegen der Metalle an der Luft, namentlich wenn sie vorher benetzt waren, eintritt, so ist dieselbe bei den unedlen Metallen wohl wesentlich auf die Bildung einer sehr dünnen Oxydschicht zurückzuführen, so dass man dann an Stelle der Erregung des Metalles M mit Wasser W, also an Stelle von $\text{M} | \text{W}$, die Erregung des Metalles M mit seinem Oxyd MO und die des letzteren mit Wasser, also $\text{M} | \text{MO} + \text{MO} | \text{W}$ hat. Die erstere Erregung ist aus §. 829 zu entnehmen, so dass sich die Spannung $\text{MO} | \text{W}$ wie folgt (S. 707) ergibt:

Spannung des Wassers ($\text{Zn} \mid \text{Cu} = 100$).

	Beim ersten Eintauchen	Nach längerer Zeit (10 bis 30 Min.)	An der Luft aufbewahrt	Geglüht	Nach dem Eintauchen getrocknet	Änderung durch Bewegung
Kupfer	+ 9 (— 6)	— 8	< 9 allm. bis — 8 unverändert	—	— 14 allm. bis — 8	+ 3
Platin	+ 14 (— 10)	— 16	?	—	0 allm. bis 11	0
Silber	+ 8	— 7	— 19	— 19 allm. bis — 1	— 7	+ 0,5
Gold	+ 10 (+ 7)	— 16	— 9	—	— 19	—
Palladium . .	+ 3 bis 7 (— 1)	— 23	— 11 (allm. bis — 24)	— 12 bis — 26	— 9	0
Neusilber . .	+ 8	— 21	— 116 (allm. bis — 26 sinkend)	—	— 39 allm. bis — 25	0
Messing . . .	+ 8	— 28	— 10 (allm. bis + 15)	—	— 40 allm. bis — 28	0
Eisen	+ 9	+ 27	—	—	— 23 allm. bis + 19	— 6
Stahl	+ 6 bis 9	+ 2 bis + 8	—	—	—	—
Wismuth . . .	— 3 (— 14)	— 20	— 18 allm. bis — 21	—	— 25 allm. bis — 22	0
Antimon . . .	+ 3	— 6	— 1 bis — 4	—	— 6 allm. bis — 1	0
Zinn (polirt) .	+ 4 (— 2)	— 15	— 9 bis — 22	—	— 29 allm. bis — 40	0
" (gefeilt) . .	— 30	— 10	—	—	—	—
Blei	— 6	— 8	— 15 bis — 19	—	— 15 bis — 19	0
Cadmium . . .	— 16 (— 22)	— 27	— 20	—	— 16	+ 3 bis 7
Zink (polirt) .	— 16 (— 28)	— 26 bis — 20 (— 10)	— 32 bis — 23	—	— 45 allm. bis — 22	— 16
Anal. Zink . .	— 6	— 23 bis — 18	—	—	—	— 16
Aluminium . .	— 25	— 74	— 65 — 74	—	— 78 allm. bis — 87	0
(Askohle ¹⁾) . .	— 24	— 16	— 20 allm. — 5	—	—	0
Quecksilber ²⁾ .	— 6	— 30	—	—	—	—

Die Zahlen der Tabelle beziehen sich auf das Verhalten der polirten, die eingeklammerten Zahlen auf das der frisch gefeilteten Metalle, wo es von dem der polirten Metalle abweicht. Die Zahlen der letzten Columnne sind mit ihren Vorzeichen zu denen der dritten (nach 10 bis 30 Minuten) zu addiren, um die Spannung nach der Bewegung zu erhalten. Zink und Eisen, an denen sich Wasserstoff entwickeln kann, werden dadurch stärker negativ.

¹⁾ Ähnlich Graphit. — ²⁾ Durch Einfließen eines dünnen Strahles in Wasser erhalten.

	M MO + MO W	M MO	MO W
Kupfer	— 8	— 15	+ 7
Wismuth	— 20	— 24	+ 4
Antimon	— 6	— 18	+ 12
Blei	— 7	— 20	+ 14
Cadmium	— 27	— 37	+ 10
Zink	— 32	— 43	+ 11
Aluminium . . .	— 74	— 85	+ 11

Beim Zink und Eisen dürfte wohl auch eine Bildung von Oxyd durch den Zutritt des Sauerstoffs der Luft die anfängliche Zunahme der negativen oder Abnahme der positiven Spannung des Wassers bedingen. Die darauf folgende Abnahme der negativen Spannung beim Zink und die Zunahme der positiven Spannung beim Eisen dürfte einer Wasserzersetzung und Bekleidung der Metalle mit einer dünnen Wasserstoffschicht zuzuschreiben sein, die bei der Bewegung der Metalle zum Theil verschwindet, wonach sie das Wasser wiederum negativ erregen.

Wendet man bei diesen Versuchen statt einer Wasserschicht benetztes Fliesspapier an, so erhält man abweichende Resultate. Wurde z. B. unter die obere bewegliche Condensatorplatte der mit Flüssigkeit gefüllte Trichter gestellt und mit einem Blatt Filtrirpapier bedeckt, welches sich genau an die Oberfläche der Flüssigkeit anlegte, so erwies sich beim Eintauchen eines Kupferstabes in das seitliche Ansatzrohr des Trichters die Ladung des benetzten Filtrirpapiers um den nicht unbedeutenden Werth von + 0,13 (Zn | Cu) grösser, als die der freien Wasseroberfläche. Hierdurch erklären sich manche Abweichungen der Beobachtungsergebnisse, z. B. von Buff und Anderen von den Resultaten Hankel's.

Gerland¹⁾ bedient sich zur Bestimmung der Spannung zwischen 843 Flüssigkeiten und Metallen der Methode von R. Kohlrausch (§. 826). Die untere Platte des Condensators lag horizontal. Die obere bewegliche Platte war durch eine Glasplatte ersetzt, welche an ihren vier Ecken von lackirten, oben in einen Haken zusammenlaufenden Seidenschnüren getragen wurde. An den Ecken der Glasplatte wurden mittelst Schellack gut isolirte Schlingen von Draht angekittet, welche auf vier verticalen Stricknadeln liefen. Auf der Glasplatte wurde Wasser vermittelt eines Fliesspapiers ausgebreitet, dessen Fläche der der unteren Condensatorplatte gleich war.

Bei einem anderen Condensator war die feste Platte des Kohlrausch'schen Condensators durch ein achteckiges flaches Glaskästchen von 9 cm Höhe ersetzt, dessen eine, der beweglichen Condensatorplatte zugewandte verticale Seite aus einer mit Schellack überzogenen Glasplatte von 1,29 mm Dicke bestand. Das Kästchen hatte oben eine Oeff-

¹⁾ Gerland, Pogg. Ann. 133, 513, 1868; auch Wied. Ann. 18, 357, 1883.

nung zum Eingiessen des Wassers. In allen Fällen wurde das Wasser mit der gegenüberstehenden Metallplatte M des Condensators durch einen isolirten Haken, der aus verschiedenen Metallen M_1 gebildet war, momentan verbunden, die Verbindung unterbrochen und ganz wie bei den §. 826 beschriebenen Versuchen, unter Anwendung eines Daniell'schen (Meidinger'schen) Elementes unter Berücksichtigung der von R. Kohlrausch angegebenen Correctionen die elektromotorische Kraft $M | M_1 + M_1 | W$ (Wasser) bestimmt. Da sich bei dem horizontalen Condensator für die Spannungen zwischen Wasser und Zink, Kupfer oder Silber etwa um 1,47- bis 1,26 mal grössere Werthe ergaben, als an dem verticalen, so dürfte an ersterem wiederum das Fliesspapier einen störenden Einfluss ausgeübt haben (vergl. §. 842).

Durch Versuche mit dem verticalen Condensator unter Anwendung von Zink- und Kupferplatten, welche mit feinem Schmirgelpapier, Leinen, weichem Leder und von Gold- und Silberplatten, die mit absolutem Alkohol, Leinen und Leder geputzt waren oder längere Zeit an der Luft gelegen hatten, ergab sich, wenn die Spannung $Zn | Cu = 100$ gesetzt wird:

Reine Platten:	An der Luft gelegen:
$Zn W = - 61,6$	$- 100,2$
$Cu W = - 33,0$	$- 40,4$
$Ag W = - 17,0$	$- 40,3$
$Au W = - 33,7$	$-$
$Pt W = - 44,7^1)$	$-$

Sehr auffällig ist bei diesen Versuchen die sehr grosse elektromotorische Kraft von Platin gegen Wasser im Verhältniss zu der geringeren elektromotorischen Kraft von Kupfer und Silber gegen dasselbe. Uebrigens könnte die Glasfläche Störungen verursacht haben.

- 844 Clifton ²⁾ stellte zwei horizontale Platten, auch eine Metallplatte und eine in einem flachen Gefäss enthaltene Flüssigkeit parallel einander gegenüber, verband sie durch einen Schlüssel einmal unter einander und dann nach dem Heben der oberen Platte mit den entsprechenden Quadranten eines Quadrantelektrometers. Durch Verbindung des letzteren mit den Polen eines Daniell'schen Elementes konnten die Messungen der Potentialdifferenzen auf ein bestimmtes Maass reducirt werden. Kupfer lud sich beim Contact mit Wasser positiv, mit Kupfervitriol nur $\frac{1}{8}$ so stark positiv, mit Schwefelsäure ($\frac{1}{20}$) fast nicht, mit Kalilauge und Cyankalium negativ, Zink mit Wasser etwa ebenso stark positiv, wie mit Kupfer, mit stark verdünnter Schwefelsäure sehr schwach negativ, Eisen mit Wasser negativ. — Die Unterschiede von den Beobachtungen von Hankel erklären sich durch Abweichungen in der Oberflächenbeschaffenheit.

¹⁾ Unter Anwendung der von Kohlrausch gegebenen Zahl $Zn | Pt = 123$ berechnet. — ²⁾ Clifton, Proceed. Roy. Soc. 26, 299, 1877; Beibl. 1, 556.

Ayrton und Perry ¹⁾ befestigen an einer verticalen Drehungsaxe 845 ein horizontales Holzbrett, auf welchem diametral einander gegenüber in gleichen Abständen von der Axe auf je drei Stellschrauben eine Metallplatte P und ein flaches, mit einer Flüssigkeit gefülltes Porcellan-gefäß F aufgestellt sind. P kann auch durch ein zweites Porcellan-gefäß mit Flüssigkeit, F durch eine zweite Metallplatte ersetzt werden. Isolirte Messingstäbe, die sich in P und in der Flüssigkeit spiegeln, gestatten, beide bei der Drehung der Axe um je 180° gleich hoch zu stellen. Ueber F und P schweben, durch verticale Schrauben verstellbar, genau in derselben Horizontalebene an Glasstäben G zwei ganz gleiche blanke Messingplatten T und T_1 . Die Glasstäbe sind von Blechhüllen B umgeben, in denen sich zum Trocknen der Luft Bleirinnen voll Bimsstein mit Schwefelsäure befinden. T und T_1 sind durch Klemmschrauben und Drähte mit den isolirten Quadranten eines Quadrant-elektrometers, sowie mit den isolirten Contacts eines Schlüssels von geringem Widerstande verbunden. Der ganze Apparat ist in einen Blechkasten mit einer Thüre eingeschlossen. Darauf werden P und F durch einen Draht oder einen mit der Flüssigkeit F getränkten Docht verbunden, der Schlüssel wird geöffnet und der Ausschlag des Elektrometers bestimmt. Derselbe Versuch wird bei Drehung der Axe um 180° nach gehöriger Einstellung wiederholt. Endlich werden P und F durch genau gleichgestellte Messingplatten ersetzt, die mit den Polen einer Daniell'schen Kette verbunden sind. Durch Brückenleitungen zwischen letzteren kann man die Platten mit einer Potentialdifferenz laden, die einem aliquoten Theil der elektromotorischen Kraft der Kette entspricht, und so das Elektrometer graduiren. Werden die Ausschläge des letzteren mit denen eines Elementes von Latimer Clark verglichen; dessen elektromotorische Kraft gleich 1,457 Volts ²⁾ gesetzt wird, so dass die Kraft $\text{Zn} \mid \text{Cu} = 0,75$ Volts ist, so ist die Potentialdifferenz P in Volts:

¹⁾ Ayrton u. Perry, Proceed. Roy. Soc. 27; 196, 1878; Trans. Roy. Soc. 1880, 1, 1; Beibl. 4, 665. — ²⁾ Richtiger 1,438. Die Zahlen der Tabelle ändern sich dadurch nicht wesentlich.

Zwischen Quecksilber und Hg_2SO_4 (Paste) ist $P = 0,475$, concentrirter H_2SO_4 und bei 15° gesättigter Alaunlösung — 1,456; Zn und ZnSO_4 -Lösung specif. Gew. 1,125 bei $16,9^\circ$ — 0,238; Zn und 1 destillirtes Wasser + 3 gesättigte Zinksulfatlösung — 0,444; Zn und 1 H_2SO_4 + 20 Gewichtstheile destillirtes Wasser — 0,344; amalgamirtes Zn und 1 Gewthl. H_2SO_4 + 5 Thle. destillirtes H_2O — 0,429; 1 Gewthl. destillirtes H_2O + 5 Thle. concentrirte H_2SO_4 gegen Kohle — 0,01 bis — 0,03, gegen Blei + 0,120, gegen Zinn + 0,256, gegen Messing — 0,016; concentrirte Kupfersulfatlösung von 15°C . gegen destillirtes H_2O + 0,043, gegen bei $15,3^\circ$ gesättigte Zinksulfatlösung 0,095, gegen 1 destillirtes H_2O + 1 concentrirte Zinksulfatlösung — 0,093, gegen 1 H_2O + 3 gesättigte Zinksulfatlösung — 0,102, gegen concentrirte H_2SO_4 1,269; Zinksulfatlösung, specif. Gew. 1,125 bei $10,9^\circ\text{C}$. gegen Kupfersulfatlösung, specif. Gew. 1,087 bei $16,6^\circ$: 0,090; bei 15° concentrirte Kupfersulfatlösung gegen 1 destillirtes H_2O + 3 gesättigte Zinksulfatlösung — 0,102.

Die für Flüssigkeiten von nicht genau bekannter Zusammensetzung gefundenen Zahlen haben nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nur untergeordneten Werth, auch sind die Einzelresultate ziemlich schwankend.

Bei Versuchen von Exner und Tuma¹⁾ wird eine Kohlenplatte 846 mit dem Quadrantelektrometer verbunden und ihr von unten eine mit einer Papierplatte belegte Glasplatte genähert. Die mit dem Papier durch eine feuchte Schnur zu verbindende Flüssigkeit F ist durch einen Platindraht zur Erde abgeleitet und der Elektrometersausschlag wird beim Abheben der Kohlenplatte C gemessen, welche jedenfalls vorher ebenfalls zur Erde E abgeleitet werden musste. Ist das Potential der Erde E, das des mit der Kohlenplatte verbundenen Metalles des Elektrometers Q, so ist die beobachtete Potentialdifferenz am Elektrometer E, wenn man die Erregungen zwischen der Kohle und den Quadranten des Elektrometers vernachlässigt:

$$\alpha = C | E + E | \text{Pt} + \text{Pt} | F.$$

Dann wird ein Daniell'sches Element D im einen oder anderen Sinne zwischen den Platindraht und die Erde eingeschaltet und der Ausschlag bestimmt. Es ist:

$$\alpha_1 = C | E + E | \text{Pt} + D + \text{Pt} | F,$$

$$\alpha_2 = C | E + E | \text{Pt} - D + \text{Pt} | F.$$

In diesen Gleichungen wird, wenn M eines der Metalle C, Zn, Cu ist, $C | E + E | \text{Pt} = C | \text{Pt}$ gesetzt, welches eventuell Null wäre. Dann kann man aus den drei Gleichungen $\text{Pt} | F$ in D ausdrücken. So findet Exner die Potentialdifferenz zwischen Platin und Wasser, verdünnter Schwefelsäure, Kupfervitriollösung fast gleich Null. Indess wirkt bei diesen Versuchen die Erde als feuchter Leiter, somit kann

¹⁾ Exner u. Tuma, Wien. Ber. [2] 97, 917, 1888; Beibl. 13, 178.

$C | E + E | Pt$ nicht gleich $C | Pt$ gesetzt werden, ausser etwa unter den §. 834, Anm. erwähnten Bedingungen. Dies wäre nur bei directer Verbindung von C mit M durch einen metallischen Leiter statthaft.

847 Auf einem ganz anderen Wege, mittelst sogenannter Tropfelektroden, hat Ostwald¹⁾ die Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeiten und Metallen nach längerem Einsenken der letzteren zu bestimmen versucht. Ein durch einen Hartgummihalter in verticaler Lage erhaltenes Glasrohr, in welches unten eine in eine feine Oeffnung ausgezogene Glasröhre mittelst Siegelack eingekittet ist, ist oben mittelst eines Kautschukschlauches mit einem hoch und nieder zu stellenden Trichter verbunden, der mit Quecksilber gefüllt ist. Unten taucht die Spitze in eine in einem Glase befindliche elektrolytische Flüssigkeit, in welche in fein zerstäubtem Strahle das Quecksilber etwa bei 2 m Druck einfliesst. Das Quecksilber im Rohre ist durch einen eingeschmolzenen Platindraht einerseits mit einem Lippmann'schen Elektrometer in der Form des Compensationselektrometers von Ostwald (vgl. Bd. II) verbunden. Etwa 8 cm über der Ausflussöffnung befindet sich ein isolirtes, andererseits mit dem Elektrometer verbundenes Quecksilbernäpfchen, von welchem aus an einem Kupferhäkchen 10 cm lange und 0,4 cm dicke Metallstäbe in die Flüssigkeit eingehängt sind. Dieselben sind vorher mit Kieselsäure geputzt und etwa fünf Minuten in der betreffenden Flüssigkeit gebadet. — Soll die Potentialdifferenz der Flüssigkeit mit Quecksilber bestimmt werden, so wird in das Quecksilbernäpfchen ein Platindraht eingehängt, der in das unten im Glase angesammelte Quecksilber eintaucht.

Ostwald macht die Voraussetzung, dass das aus der capillaren Röhre in die Flüssigkeit F austropfende Quecksilber, die „Tropfelektrode“, keine Potentialdifferenz gegen F habe, so dass die am Capillarelektrometer gemessene Potentialdifferenz beim Eintauchen eines Metalles M in die Flüssigkeit einfach $M | F$ wäre, wo M constant das schon lange auf dem Boden des Glases verweilende Quecksilber Hg sein kann.

Von anderen Seiten wird freilich, wenn Hg die durch das Abtropfen stets in frischem Zustande erhaltene Quecksilberoberfläche der Tropfelektrode ist, obige Potentialdifferenz als die Summe $M | F + F | Hg$ angesehen, wo letzterer Werth nicht Null ist. Wir werden diese Punkte erst im zweiten Bande besprechen.

Unter der Annahme von Ostwald ergibt sich:

Zn und Cd werden in allen Säuren negativ, Cu, Sb, Bi, Ag, Hg positiv. Die Potentiale sind im Allgemeinen für Zn — 0,7 Volts; Cd — 0,3; Sn, Fe, Pb ± 0 ; Cu + 0,3 bis 0,4; Bi + 0,4; Sb + 0,3; Ag + 0,5; Hg + 0,8. Indess haben die Säuren einen Einfluss.

In Sauerstoffsäuren sind nach Ostwald die Werthe bis etwas über $\frac{1}{10}$ Volt unabhängig von den Säuren, namentlich bei grösseren

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 583, 1887; Beibl. 12, 108.

Verdünnungen, mit einzelnen Ausnahmen; so sind sie z. B. für Sn in HNO_3 (1 Grammmolecül in 100 Liter) + 5 Millivolts, H_2SO_4 (200 Liter) — 95, H_3PO_4 — 45, Ameisensäure (100 Liter) + 146, Essigsäure + 10, Propionsäure 0, Oxalsäure — 167, Benzolsulfonsäure + 201. Für Zn liegen diese Werthe zwischen — 599 und — 704, für Cd zwischen — 166 und — 311, für Pb zwischen — 18 und — 124 (für Benzolsulfonsäure + 37); für Fe zwischen > -150 und + 80, Cu, + 325 und + 429, Bi + 553 und + 313, Sb + 410 — 237, Ag 440 und 658, Hg 862 — 731 Millivolts.

Bei den Halogenwasserstoffsäuren zeigen sich grössere Differenzen; so ist für Zn in HCl, HBr, HJ (in 100 Liter) die Potentialdifferenz — 676, — 623, — 529; Ag in den drei Säuren + 548, + 463, + 354; Hg + 553, + 478, + 409. Bei der Verdünnung rücken die Zahlen für Zn, Pb nach der negativen Seite, für Cu, Bi, Hg nach der positiven und die Unterschiede gleichen sich mehr aus. Bei Zn, Fe, Bi hat die Verdünnung einen grossen, bei Cd, Pb, Cu, Bi (?), Ag, Hg einen kleinen Einfluss. Ist das gebildete Salz unlöslich, so ist der Einfluss sehr gering, so auch bei den Fettsäuren.

Zu den thermochemischen Werthen der Reaction zwischen den Metallen und Flüssigkeiten zeigt sich keine einfache Beziehung.

Auch Paschen¹⁾ maass in ähnlicher Weise unter Anwendung einer etwas abgeänderten Tropfelektrode, der Strahlelektrode (Bd. II) und der Annahme, dass die Potentialdifferenz $\text{Hg}_2|\text{F}$ zwischen Strahlelektrode Hg_2 und Flüssigkeit F Null sei, zuerst die Potentialdifferenz $\text{Fl}|\text{Hg}$ zwischen der Flüssigkeit und Quecksilber, welches sich in einem kleinen, mit einer Drahtelektrode versehenen Ansatz an das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss befand. Dann wurde in die Lösung ein Draht oder Streifen von amalgamirtem Zink, Cadmium, Blei hineingehängt und die Potentialdifferenz dieser Metalle $\text{M}|\text{Fl}|\text{Hg}$ gegen Quecksilber bestimmt. Die Differenz ergab nach Paschen die Potentialdifferenz $\text{Fl}|\text{M}$.

Die Werthe wurden nach 10 bis 15 Minuten abgelesen. Dass hierbei die Zeit des Eintauchens vom allergrössten Einfluss ist, folgt schon aus den Versuchen von Hankel. Die Versuche gaben also nicht, auch abgesehen von obiger Annahme, die Potentialdifferenz der unveränderten Metalle. In Betreff der Einzelheiten muss schon wegen dieser Unsicherheit auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Für Verdünnungen von 10 bis 100 Liter pro Grammmolecül des gelösten Salzes oder der Säuren und Salze NaCl , MgCl_2 , BaCl_2 , BaCl_2 , HBr , KBr , HJ , KJ , H_2SO_4 , K_2SO_4 ist im Allgemeinen bei gleicher Verdünnung die elektromotorische Kraft bei demselben Metallmolecül nahe die gleiche, besonders bei stärkeren Verdünnungen (vgl. Ostwald, §. 847).

Die Potentialdifferenzen des Quecksilbers gegen Säuren nehmen mit der Verdünnung bis zu 10 Liter ab und dann schneller wieder zu; bei

¹⁾ Paschen, Wied. Ann. 41, 117, 1890; 43, 568, 1891.

Salzen wachsen sie bis zu etwa 10 Liter langsamer, dann schneller; von 10 Liter an fallen die Werthe mit denen für die Säuren zusammen. Die Potentialdifferenzen sind so für

$$\begin{array}{c} \text{Hg} \mid \overleftarrow{\text{Fl}} \text{ 0,560, } \overleftarrow{\text{Fl}} \mid \text{Zn} \text{ 0,540 bis 0,564} \\ \overleftarrow{\text{Fl}} \mid \text{Cd} = 0,226 \text{ bis } 260, \overleftarrow{\text{Fl}} \mid \text{Pb} = -0 \text{ bis } 0,076 \text{ Volts.} \end{array}$$

Ferner ergibt sich:

$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4$			$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$		$\text{Pb} \mid \text{PbA}$	
(45,6)	(17,1)	(5,7)	(18,3)	(2,6)	(37,8)	(415)
0,547 D	0,579	0,579	0,034	0,075	0,1475	0,0884

$\text{Hg} \mid \text{KCl}$			$\text{Hg} \mid \text{HCl}$	
(32,5)	(2,6)	(1,8)	(4,4)	(1,8)
0,486	0,502	0,507	0,515	0,506

Die Zahlen in Klammern bezeichnen den Gehalt in 100 ccm in Grammen. Sodann:

$\text{Hg} \mid \text{HCl}$ spec. Gew.	1,01	1,037	1,082	1,121		
	0,511	0,520	0,548	0,578		
$\text{Hg} \mid \text{H}_2\text{SO}_4$ spec. Gew.	1,006	1,105	1,123	1,170	1,297	1,846
	0,6958	0,7915	0,8116	0,8592	6,950	1,3410
$\text{Hg} \mid \text{KOH}$ spec. Gew.	1,038	1,477				
	0,2448	0,0104				

In Cyankaliumlösung erwies sich Quecksilber elektronegativ. In salpetersaurem Quecksilberoxydul ergab sich keine Potentialdifferenz.

849 Pellat¹⁾ geht von derselben angezweifelten Voraussetzung in Betreff der Tropfelektroden aus und nimmt an, dass die Potentialdifferenz zwischen dem ausfliessenden und am Boden des Elektrolyten ruhenden Metalles gleich der „normalen“ Potentialdifferenz zwischen letzterem und dem Elektrolyten ist. Sie wäre z. B. zwischen Hg und Lösung von ZnSO_4 0,52 Volts.

Danach soll die „normale“ Potentialdifferenz zwischen einem Metall und der Lösung eines Salzes desselben Metalles gleich Null sein.

Dieses Resultat findet Pellat, immerhin unter obiger Voraussetzung, bestätigt für Hg in Lösung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, Zn amalg. in Lösung von ZnSO_4 , ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Cu amalg. in Lösung von CuSO_4 .

850 Um den Fehlerquellen bei den Tropfelektroden zu entgehen, lassen Exner und Tuma (l. c. §. 846) zuerst aus einem Trichter mit längerer, unten zu einer feinen Spitze ausgezogenen Ausflussöffnung einen Quecksilberstrahl durch einen verticalen Kohlencylinder tropfen, der mit dem einen Pol *P* eines andererseits abgeleiteten Daniell'schen Elementes verbunden ist. Das mit dem Quecksilber verbundene Elektrometer giebt

¹⁾ Pellat, Compt. rend. 108, 667, 1889; Beibl. 13, 528.

denselben Ausschlag, wie bei directer Verbindung mit dem Pol P ; ladet sich also beide Male nahezu auf gleiches Potential.

Die Differenz, etwa 0,332 V., soll der Potentialdifferenz $C | E$, wo E die Erde ist, und einer Potentialdifferenz $L = \text{Luft} | \text{Hg} + \text{Hg} | E + \text{Reibung des Quecksilbers am Glase} + \text{Staubelektricität}$, entsprechen. Darauf wird der Quecksilberstrahl erst durch einen zur Erde abgeleiteten Kohlencylinder, dann durch einen isolirten, verticalen Löschpapiercylinder geleitet, der durch eine feuchte Schnur mit der in einem Glase befindlichen Flüssigkeit verbunden ist, in der ein zur Erde abgeleiteter Metallstab M steht. Der Ausschlag des mit dem Quecksilber verbundenen Elektrometers entspricht der Erregung $A = E | M + M | F + C | E + L$. Indem die Erde wiederum wie ein metallischer Leiter behandelt wird, was im Allgemeinen nicht ohne Weiteres statthaft ist (vergl. §. 834), wird $C | E + E | M = C | M$ gesetzt, was gleich Null wäre, und $M | F$ nach der Correction aus A abgeleitet. Die Potentialdifferenzen waren:

	Sulfate	H_2SO_4 normal	Chloride	HCl normal	Nitrate	HNO_3 normal
Cu	0,406	0,39	0,56	0,52	0,377	0,35
Fe	0,877	0,80	0,866	0,85	0,764	0,75
Zn	1,275	1,34	1,340	1,39	1,220	1,33

Danach sollen die Metalle in den Säuren annähernd dieselben negativen Ladungen erhalten, wie in den Lösungen ihrer Salze. Alle Ladungen der Metalle sind negativ, nur Kohle und Platin in concentrirter Salpetersäure laden sich etwa bis 0,46 D positiv.

Die Zahlen von Ostwald sind alle absolut genommen um etwa 0,8 kleiner. Diese Abweichungen können von den nicht erwiesenen Voraussetzungen bei der Interpretation der erhaltenen Potentialdifferenzen herrühren.

Wurden Cylinder von Zn, Cu, C, H_2O verwendet, so erhielt man dasselbe Potential, als verschiedene Gase, H , O , CO_2 , HCl , HBr , HJ , HFl , hindurchströmten¹⁾. Nur die Dämpfe von Leuchtgas und Schwefelkohlenstoff zeigten sich von Einfluss, vermuthlich in Folge des Schwefelgehaltes der Gase.

Das obige Verfahren nimmt längere Zeit für grössere Beobachtungsreihen in Anspruch. Deshalb werden auch zur Bestimmung der Spannungen zwischen Metallen M und Flüssigkeiten F die letzteren einerseits durch eine Combination $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{H}_2\text{O} | F$ zur Erde abgeleitet, deren Werth einmal mit der Tropfelektrode bestimmt ist. Der Werth $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{H}_2\text{O} | F | M$ wird in gewöhnlicher Weise am Elektrometer ($1 \text{ Sc} = 0,0138 \text{ Volts}$) gemessen, welches mit einem Normaldaniell nach Voller verglichen ist.

¹⁾ F. Exner, Wien. Monatshefte f. Chem. 12, 276, 1891; Beibl. 16, 77.

Um die Potentialdifferenz zweier Flüssigkeiten zu bestimmen, werden zwei Papiercylinder mit denselben getränkt, mittelst einer nassen Schnur oder dergleichen verbunden und die Strahlen von zwei isolirten Tropfelektroden hindurchgeleitet, welche mit den beiden Quadrantenpaaren des Elektrometers verbunden sind. Der Ausschlag entspricht der Potentialdifferenz, wenn das Potential der Nadel (300 V.) gegen die der Quadranten gross ist, auch wenn man die Cylinder durch ein beliebiges Metall zur Erde ableiten wollte. Letztere Ableitung hat keinen Einfluss auf den Ausschlag. Es werden die Metalle Mg, Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Hg ruhend und fliessend, wie als gewöhnliche Tropfelektrode, Pd und C in H_2O , $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$, HCl, HBr, HI, HF bei verschiedenen Concentrationen untersucht. Im Allgemeinen steigen die Potentialdifferenzen mit der Verdünnung und nehmen dann selbst bis auf den ursprünglichen Werth ab, wenn auch nicht immer, da sie auch nachher wieder aufsteigen, wie bei Sn in $\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$, Al in HCl¹⁾.

- 851 In einer anderen Art hat Gouré de Villemontée²⁾ die Potentialdifferenz zwischen Metallen und Flüssigkeiten bestimmt. Aus einem isolirten Glaszylinder mit seitlichem Tubulus fliesst durch ein 1 m langes, unten mit einem Hahn und einer engen Ausflussspitze *A* versehenes Glasrohr ein Strahl einer Flüssigkeit *F* aus, der sich etwa 4 cm unter der Oeffnung in Tropfen zértheilt. Derselbe ist von einer vierseitigen Blechpyramide *B* umgeben, deren enge Oeffnung nach oben gekehrt ist. Die Pyramide kann auf messbare Potentiale *P* geladen werden, indem sie mit einem Punkte *O* der Schliessung einer Säule *S* verbunden wird, welcher von einem anderen zur Erde abgeleiteten Punkte *T* derselben um eine bestimmte Länge auf einem in die Schliessung eingefügten Rheostaten entfernt ist. Punkt *T*, also die Erde, ist ausserdem mit der unteren Platte *C*₁ eines Condensators verbunden; die obere Platte *C* communicirt mit einem Metallstück *M*, einer leichten, mit dem zu untersuchenden Metall überzogenen Kupferplatte, welche auf der Lösung in dem Glaszylinder schwimmt, bezw. einem in die Flüssigkeit eingesenkten, mit *M* überzogenen Draht.

Die Pyramide *B*, die beiden Condensatorplatten *C* und *C*₁ und das Metall *M* sind durchaus von gleichem Stoff und gleicher Qualität. Ist die Pyramide *B* durch die Säule auf das Potential *P* geladen, so nimmt die Flüssigkeit in dem Glaszylinder dasselbe Potential an. Dazu kommt die Potentialdifferenz *F* | *M*, sowie die Potentialdifferenz zwischen der Flüssigkeit und dem umgebenden Medium *J* | *F* und dem Metall und letzterem *M* | *J*, so dass die Condensatorplatte *C* das Potential

¹⁾ F. Exner, Wien. Monatshefte f. Chem 12, 276, 1891; Beibl. 16, 77. —

²⁾ Gouré de Villemontée, Journ. de Phys. [2] 9, 65, 326, 1890; Beibl. 14, 906, 1136 (Dissertation v. J. 1888).

gleich $J | F + F | M + M | J$ erhält. Ändert man den Rheostaten in dem Schliessungskreise der Säule so ab, dass beim Heben der Platte C und Verbinden derselben mit einem Elektroskop kein Ausschlag erfolgt, so ist $P = J | F + F | M + M | J$. Die untere Condensatorplatte C_1 ist durch die Ableitung zur Erde E hierbei auf dem Potential Null. (Richtiger auf dem Potential $E | M$; indess compensirt sich dies, da auch die Metallpyramide indirect mit der Erde verbunden ist.)

Hierbei wird freilich angenommen, dass der Cylinder B von ganz gleichem Stoff mit M und C_1 sei, was nicht ganz sicher ist, da die Feuchtigkeit des durchfliessenden Strahles seine Oberfläche verändern könnte. Auch kann sehr wohl eine elektromotorische Erregung zwischen dem Strahl und der Glasspitze sich zu den übrigen addiren (vgl. das Cap. Strömungsströme). Es dürfte also auch diese Methode nicht so unbedingt ganz fehlerfrei sein.

Nach diesen Versuchen ist die Potentialdifferenz zwischen verschiedenen galvanischen Niederschlägen desselben Metalles Null, wenn sie nicht porös oder pulverförmig oder mechanisch verändert sind. Härten, Abreiben mit Schmirgel, Tripel macht die Metalle positiver (vgl. Hankel und Pellat). Die Wirkung nimmt mit der Zeit ab.

Wasser und Salzlösungen von verschiedener Concentration geben, wenn sie Staub enthalten, wie durch Filtration u. s. f., unregelmässige Resultate. Sonst bleibt der Werth $M | F$ unabhängig von der Dauer des Einsenkens constant, wenn keine chemischen Veränderungen eintreten (vgl. indess die Resultate von Hankel). — Ist das Salz der Lösung ein Salz des benutzten Metalles, so ändert sich $M | F$ mit der Zeit nur sehr langsam, sonst schneller.

Die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und destillirtem Wasser sind im Moment des Einsenkens äusserst klein, entgegen den Erfahrungen Hankel's, wachsen aber mehr oder weniger schnell. Die Potentialdifferenz zwischen Metallen und Salzlösungen soll also dem Salzgehalte zuzuschreiben sein.

In Salzlösungen wächst im Allgemeinen $M | F$ mit abnehmender Concentration. Ein Minimum von $M | F$ ergibt sich beim Einsenken von Kupfer in eine Lösung von 100 g Kupfervitriol im Liter und von Zink in eine solche von 600 g Zinkvitriol im Liter. Nickel in Nickelvitril giebt kein solches Minimum. — Das Minimum von $M | F$ für Zink in Zinkvitriol fällt nicht mit dem Minimum des specifischen Widerstandes zusammen.

$M | F$ soll im Allgemeinen um so grösser sein bei Salzlösungen, je grösser das Aequivalent der Säure oder des elektronegativen Elementes des Salzes ist. Nickel in Nickelnitratlösung macht eine Ausnahme. $M | F$ soll ferner beim Contact desselben Metalles mit Lösungen verschiedener Sulfate proportional dem Aequivalent des Metalles im Salze sein, wenn die Sulfate die Formel MO , SO_3 haben und proportional dem doppelten Aequivalent, wenn die Formel M_2O_3 , $3 SO_3$ ist.

Ferner soll sein beim Contact der Metalle $M_1, M_2 \dots$ mit Lösungen von verschiedenen Sulfaten $F_1, F_2 \dots$

$$M | F_1 / M_1 | F_1 = M | F_2 / M_1 | F_2 = M | F_3 / M_1 | F_3 = \text{const.}$$

Die Potentialdifferenz zwischen Zink, Kupfer, Nickel und den Lösungen ihrer Nitrates nimmt ab, wenn das Aequivalent des Metalles abnimmt; bei dem Einsenken in die Lösungen der Sulfate steigt dagegen $M | F$, wenn das Aequivalent des Metalles abnimmt.

Bei Contact mit den Lösungen der Chlorüre von Nickel und Kupfer von der Aequivalentformel MCl nimmt die Potentialdifferenz $M | F$ ab mit der Abnahme des Aequivalentes des Metalles.

Zu den Bildungswärmen der Salze haben diese Resultate keine Beziehung, ebensowenig die Potentialdifferenzen $M | F$ bei Contact desselben Metalles mit Lösungen isomorpher Salze.

Wird die Luft im Inneren der Pyramide bei Zink und Zinkvitriollösung durch Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Petroleum bei Kupfer in Kupfervitriollösung ersetzt, so ändert sich die beobachtete Potentialdifferenz P , indess ist die Aenderung in den verschiedenen Gasen, soweit sie nicht chemisch einwirken, kleiner als 0,5 Volts. Dieses Resultat stimmt mit dem von Exner erhaltenen (§. 850) nicht überein.

852 Dass indess in der That eine Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten und dem umgebenden Medium, also der Luft oder Kohlensäure, auftritt, hat Gouré de Villemontée¹⁾ durch folgende Versuche zu erweisen sich bemüht.

Die identischen Flüssigkeiten, Lösungen von CuSO_4 (10 g im Liter) in den Glasgefäßen zweier ganz gleicher Tropfapparate (vgl. §. 851) sind durch zwei ganz gleiche Kupferdrähte A und B vom Metall der Pyramiden derselben mit dem Gefäß und der Spitze eines Capillarelektrometers verbunden. Die Drähte A und B sind durch Schwimmer auf gleichem Niveau erhalten. Die Pyramiden sind wie früher mit den Enden O und S eines Drahtes verbunden, der einen Theil der Leitung einer constanten Säule bildet, welche zugleich einen Rheostaten enthält. S (rechts) ist mit der Erde verbunden. Man kann so zu den Pyramiden verschiedene Potentiale abzweigen. Die Pyramiden befinden sich in Glasgefäßen, auf deren Boden Oel gegossen ist, unter welches die tropfende Flüssigkeit fällt, um so die Wirkung der Feuchtigkeit auf die isolirenden Träger der Pyramiden zu vermeiden. Die Tropfapparate, die Kupferdrähte A und B , die Spitze des Capillarelektrometers sind durch Mascart'sche Träger isolirt. Der ganze Apparat ist von innerhalb mit Stanniol belegten Kästen umgeben. Alle Messungen sind mittelst des L. Clark-Elementes auf Volts reducirt. Die Kupferdrähte und die inneren Seiten der zwei

¹⁾ Gouré de Villemontée, Journ. de Phys. [2] 10, 76, 1891; Beibl. 15, 363; vgl. auch Pellat, Séances de la Soc. franç. de Physique, 1890, p. 187; Beibl. 13, 364.

Pyramiden sind durch galvanoplastische Ueberzüge identisch. Waren die Umgebungen beider Pyramiden mit Luft oder mit Kohlensäure umgeben, so ergab sich die Potentialdifferenz $d = J_l | \mathcal{L} + L | J_r$, wo $J_r | L$ und $L | J_l$ die Potentialdifferenzen zwischen der Flüssigkeit und dem umgebenden Gase zur rechten und linken Seite sind, gleich Null, ebenso wenn das eine Gas Luft, das andere Luft mit höchstens 0,5 Kohlensäure ist.

Die Differenz d ist negativ, wenn der Ausfluss links in einem Gemenge von Kohlensäure (0,55 bis 0,99) mit Luft, rechts in Luft geschieht. d wächst von 0 bis $-0,137$ Volts; es nimmt an absoluter Grösse ab, wenn der Ausfluss links in Kohlensäure, rechts in einem Gemenge von Luft mit steigender Menge Kohlensäure stattfindet. Bei Umkehrung der Ladungen mit den Gasen kehrt sich selbstverständlich die Richtung der Potentialdifferenz um.

Die Differenz d ist unabhängig von der Druckdifferenz der Gase, wenn sie nicht über $762 - 212 = 550$ mm hinausgeht. Eine dauernde chemische Aenderung der Metalle war nicht zu erkennen, als man verschiedene Seiten der in Kohlensäure gewesenen Pyramide einer unveränderten Condensatorplatte gegenüberstellte.

Die Wirkung ist also genau, wie wenn eine Potentialdifferenz zwischen der Flüssigkeit und dem umgebenden Gase bestände, welche von der Natur desselben abhängt. Die Metalle erscheinen hierbei unverändert.

c) Zwei Metalle in demselben Elektrolyt.

Bereits §. 254 haben wir angeführt, dass sich die Metalle in eine 853
Spannungsreihe ordnen lassen, in der die oben stehenden in der betreffenden Flüssigkeit elektropositiv, die tiefer stehenden elektronegativ sind. Die folgenden Spannungsreihen sind meist durch Beobachtung der Ablenkung der Nadel eines Galvanometers erhalten, welches mit den beiden in die Flüssigkeit eingesenkten Metallplatten verbunden wurde. Bei ihrer Aufstellung müssen die Metalle mit frisch gereinigter Oberfläche und gleichzeitig in die betreffende Flüssigkeit eingetaucht werden, da oxydirte Metalle sich anders elektromotorisch verhalten, als blanke, und bei ungleichzeitigem Eintauchen die zuerst in die Flüssigkeit gesenkte Platte oft durch die Einwirkung der letzteren auf ihrer Oberfläche verändert wird. Auch darf man nur den beim ersten Eintauchen der Metalle entstehenden Ausschlag der Magnetnadel des Galvanometers beobachten, da sich später oft der Strom ändert und sich selbst zuweilen, unter später zu betrachtenden Verhältnissen, umkehrt.

In den auf den folgenden Seiten aufgeführten, von verschiedenen Physikern aufgefundenen Spannungsreihen ist das höher stehende Metall elektropositiv gegen die darunter verzeichneten, der Strom geht also durch die Flüssigkeit von ersterem zu letzterem. Die Angaben stimmen nicht völlig mit einander überein; ein Mangel, der durch chemische Ver-

W a s s e r			Verdünnte Schwefelsäure			
Fechner ¹⁾	Matthies- sen ²⁾	Hille- brand und Norton ³⁾	Davy ⁴⁾	Faraday ⁵⁾	Poggen- dorff ⁶⁾	Poggen- dorff ⁷⁾
Zink Blei Zinn Eisen Antimon Wismuth Kupfer Silber Gold	Kalium Natrium Calcium Magne- sium	Zink Cer Lanthan Didym Magne- sium	Kaliumamalgam Natriumamalgam Zinkamalgam Zink Ammoniumamal- gam Cadmium Zinn Eisen Wismuth Antimon Blei Kupfer Silber Palladium Tellur Gold Platin Rhodium	(1 Vol. Schwefel- säurehydrat und 1 Vol. Wasser.) Zink Cadmium Zinn Blei Eisen Nickel Wismuth Antimon Kupfer Silber	Zink Cadmium Eisen Zinn Blei Alumi- nium Nickel Antimon Wismuth Kupfer Silber Platin	Amalg. Zink Zink Cadmium Amalg. Cad- mium Amalg. Zinn Blei Blei Zinn Eisen Amalg. Eisen

Chlorwasser- stoffsäure Faraday ⁸⁾	Chlor- natrium- lösung Fechner ¹⁾	Salmiaklösung Poggendorff ¹²⁾		Cyankalium Poggen- dorff ¹³⁾	Kalium- eisencyanür Poggen- dorff ¹³⁾
(1 Vol. Säure und 1 Vol. Wasser.) Zink Cadmium Zinn Blei Eisen Kupfer Wismuth Nickel Silber Antimon Gold Platin Rhodium Graphit Eisenoxyd Mangansuper- oxyd Bleisuperoxyd	Zink Blei Zinn Eisen Antimon Wismuth Kupfer Silber Gold Platin	Zink Cadmium Mangan Blei Zinn Eisen Stahl Uran Messing Magneteisen Kupfernickel Kobalt Wismuth Antimon	Arsen Chrom Silber Quecksilber Schwefel- kupfer Schwefelkies Tellur Gold Bleiglanz Kohle Platin Graphit Mangan- superoxyd	(1 Thl. Salz in 8 Thln. Wasser.) Amalg. Zink Zink Kupfer Cadmium Zinn Silber Nickel Antimon Blei Quecksilber Palladium Wismuth Eisen Platin Gusseisen Kohle Schwefel- metalle ¹⁴⁾	(1 Thl. Salz in 8 Thln. Wasser.) Zink Cadmium Blei Kupfer Antimon Zinn Wismuth Nickel Gusseisen Eisen Palladium Silber Kohle Platin

¹⁾ Fechner, Schweigg. Journ. 53, 129, 1828. — ²⁾ Matthiessen, Ann. d. Chem. u. Pharm. 93, 285, 1855. — ³⁾ Hillebrand u. Norton, Pogg. Ann. 156, 474, 1875. — ⁴⁾ Davy, Philosophical Transactions 1826, 2, 408. — ⁵⁾ Faraday, Exp. Res. Ser. 17, S. 2012, 1840. Ueber die Wirkung von Schwefelkalium vgl. auch Brown, Phil. Mag. [5] 7, 109, 1879. — ⁶⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 73, 619, 1848. — ⁷⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 50, 263, 1840. — ⁸⁾ Marianini, Schweigg. Journ. 49, 52, 1827. — ⁹⁾ de la Rive, Ann. de Chim. et Phys. 37, 225, 1828. — ¹⁰⁾ Avogadro u. Michelotti, Ann.

Meerwasser mit $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure Marianini ⁸⁾		Verdünnte Salpetersäure			Concentrirte Salpetersäure		
		de la Rive ⁹⁾	Faraday ⁵⁾	Avogadro u. Miche- lotti ¹⁰⁾	de la Rive ⁹⁾	Faraday ⁵⁾	Schön- bein ¹¹⁾
Zink	Rothgül-	Zink	(1 Vol. starke	Zink	Zinn	(Specif. Gew.	Passives
Blei	den	Zinn	Säure und	Blei	Zinn	1,48.)	Eisen
Zinn	Bleiglanz	Quecksil-	7 Vol.	Zinn	Eisen	Cadmium	Platin
Eisen	Schwefel-	ber	Wasser.)	Eisen	Kupfer	Zink	Bleisuper-
Magnet-	eisen	Blei	Cadmium	Wismuth	Blei	Blei	oxyd
eisen	Arsen-	Eisen	Blei	Kupfer	Queck-	Zinn	Silber-
Messing	nickel	Eisen	Zinn	Nickel	silber	Eisen	super-
Kupfer	Fahlerz	oxydirt	Eisen	Kobalt	Silber	Wismuth	oxyd
Nickel	Kobalt-	Kupfer	Nickel	Antimon	Eisen	Kupfer	(Platin-
Antimon	glanz	Silber	Wismuth	Arsen	oxydirt	Antimon	drähte, wel-
Zinnstein	Tellur		Antimon	Queck-		Silber	che auf gal-
Molyb-	Kupfer-		Kupfer	silber		Nickel	vanischem
dänglanz	kies		Silber	Silber			Wege mit
Silber	Platin			Gold			den Super-
Quecksil-	Gold			Platin			oxyden
ber	Graphit						überzogen
	Arsenkies						waren.)
	Magnet-						
	kies						
	Schwefel-						
	kies						
	Braun-						
	stein						

Kalilauge		Schwefelkalium		
Davy ⁴⁾	Faraday ⁵⁾	Davy ⁴⁾	Faraday ⁵⁾	Faraday ⁵⁾
Alkalimetalle u.	Zink	Zink	(Farblose L.)	(Gelbe L.)
Amalgame	Zinn	Zinn	Cadmium	Zink
ink	Cadmium	Kupfer	Zink	Kupfer
inn	Antimon	Eisen	Kupfer	Cadmium
lei	Blei	Wismuth	Zinn	Zinn
Kupfer	Wismuth	Silber	Antimon	Silber
isen	Eisen	Platin	Silber	Antimon
Silber	Kupfer	Palladium	Blei	Blei
Palladium	Nickel	Gold	Wismuth	Wismuth
Gold	Silber	Kohle	Nickel	Nickel
Platin			Eisen	Eisen

Chim. et Phys. [2] 22, 364, 1823. Gegenwart von salpetriger Säure in der Salpetersäure bewirkt ein schnelleres Anwachsen der elektromotorischen Kraft bis zum Maximum bei Ketten von Cu, Ag, Bi, Hg gegenüber Platin. Burch u. Veley, Proc. Roy. Soc. London 48, 460, 1891; Beibl. 15, 220. — ¹¹⁾ Schönbein, Pogg. Ann. 43, 98, 1838. — ¹²⁾ Poggendorff, Oken's Isis 1821, Heft 8, S. 706. — ¹³⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 5, 597, 1845. — ¹⁴⁾ Gold zwischen Silber und Blei, dann Quecksilber, Antimon, Arsen, Eisen u. s. f., endlich die Schwefelmetalle (Skey, J. Chem. Soc. 35, 224, 1877).

unreinigungen der benutzten Metalle und Flüssigkeiten, durch gleichzeitiges Eintauchen u. s. w. bedingt sein kann.

Wir lassen hierbei die Reihen fort, welche bei Anwendung von Flüssigkeiten von unbestimmter Zusammensetzung, wie Meerwasser, Grundwasser u. dgl. m., also auch mit Hülfe von Froschschenkeln¹⁾, gefunden wurden, mit Ausnahme derer, welche ein besonderes Interesse darbieten.

Rubidium ist in angesäuertem Wasser gegen Kalium elektropositiv²⁾.

854 Besonders beachtenswerth erscheinen zunächst folgende Punkte:

1. Die extreme Stellung, welche die Superoxyde, also sehr sauerstoffreiche Körper, nach der negativen Seite der Spannungsreihe einnehmen.

2. Der Einfluss der Amalgamirung auf die Stellung einzelner Metalle. Während Zink durch seine Legirung mit dem Quecksilber noch positiver wird, findet beim Cadmium z. B. das Umgekehrte statt. Aehnlich verhalten sich die Legirungen. Einzelne stehen freilich zwischen den in ihnen verbundenen Metallen, z. B. einige Legirungen von Aluminium und Kupfer³⁾ (s. w. u.). Sehr oft ändert indess ein bedeutender Ueberschuss des einen Metalles die Stellung der Legirung nicht, so in den Amalgamen des Zinks und der Alkalimetalle ein bedeutender Gehalt an Quecksilber. Auch wenn Zink mit Zinn (bis zu $\frac{1}{3}$) zusammengeschmolzen wird, ändert sich seine Stellung kaum⁴⁾.

3. Die eigenthümliche Verschiedenheit der Stellung einzelner Metalle in verschiedenen, oder auch nur verschieden concentrirten Lösungen. So sind in verdünnter Schwefelsäure Kupfer und Silber negativer als Blei, in Cyankaliumlösung stehen sie über demselben nach der positiven Seite hin u. s. f. Ebenso ist, nach Fechner (l. c. S. 720), in verdünnter Oxalsäurelösung Zinn negativ gegen Blei, in concentrirter Blei negativ gegen Zinn; nach de la Rive (l. c. S. 721) Eisen und Zinn positiv gegen Kupfer in Salzlösung und Kalilauge, negativ in Ammoniak; Kohle positiv gegen Platin in concentrirter Schwefelsäure, negativ in Königswasser; Eisen positiv gegen Arsen in verdünnter Schwefelsäure, negativ in schmelzendem Kali; nach Faraday (l. c. S. 721) Wismuth positiv gegen Antimon in Säuren, negativ in Schwefelkalium; Zink in verdünnter Salpetersäure stark positiv, in concentrirter Salpetersäure stark negativ gegen Cadmium. Nach Poggendorff⁵⁾ steht in Wasser mit 3 Proc. Schwefelsäure Aluminium zwischen Blei und Nickel; nach Wheatstone⁶⁾ in verdünnter Salpetersäure unter Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen; in Kalilauge unter Zink, aber über Cadmium; in Chlorwasserstoffsäure unter Zink und Cadmium u. s. w.

¹⁾ Vergl. die ausgedehnten Untersuchungen von Ritter, Gilb. Ann. 16. 293, 1804. — ²⁾ Bunsen, Lieb. Ann. 125, 368, 1863. — ³⁾ St. Edmé, Monit. scient. 1865, p. 1021; Fortschritte der Physik 1865, S. 397. — ⁴⁾ Pfaff, Gilb. Ann. 11, 128, 1802. — ⁵⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 73, 619, 1848. — ⁶⁾ Wheatstone, Phil. Mag. [4] 10, 143, 1855.

Oft können diese Erscheinungen dadurch erklärt werden, dass sich auf der Oberfläche der eingetauchten Körper durch die chemische Einwirkung der Flüssigkeit eine Hülle bildet, die anders elektromotorisch wirkt, als die reine metallische Oberfläche derselben. So könnte z. B. das stark negative Verhalten des Eisens in Schwefelkaliumlösung durch Bildung von Schwefeleisen, das negative des Nickels durch Schwefelnickel bedingt sein. Ebenso erklärt sich das abnorme negative Verhalten des sogenannten passiven Eisens, des Nickels und Kobalts gegen Kupfer u. s. f. in concentrirter Salpetersäure aus der Bildung von „passiven“ Oberflächenschichten (s. Bd. II). Bei anderen Metallen lässt sich jedoch nicht immer ein solcher secundärer Grund für ihre Stellung angeben.

4. Werden zwei Ketten einander entgegengestellt, deren eine mit verdünnter Schwefelsäure, deren andere mit derselben Säure nebst einem Zusatz von Essigsäure versehen ist, so ist die elektromotorische Kraft der letzteren kleiner als die der ersteren ¹⁾ (s. w. u. die Bestimmungen von Blochmann und Speyers).

5. Oxydirte Metalle, Kupfer, Eisen, Blei verhalten sich nach Marianini²⁾ und Walker³⁾ negativ gegen die reinen Metalle, ebenso nach Davy (l. c.) angelaufenes Zink und Zinn gegen blankes in verdünnten Säuren und Alkalien (vgl. die Versuche von Hankel, Gerland u. A. §§. 842 u. flgde.).

6. Schwefelmetalle, Magnetkies, Kupferkies etc. sind in verdünnten Säuren meist negativer, als das in ihnen enthaltene Metall; ebenso beobachtete Davy, dass mit Schwefelkupfer überzogenes Kupfer sich negativ gegen reines Kupfer in Schwefelkaliumlösung verhält.

Die Angabe Davy's, dass gewalztes Kupfer elektronegativer gegen weiches, gehämmertes negativ gegen gewalztes, hartes und rauhes negativ gegen weiches, harter Stahl negativ gegen weichen sich verhalte, kann wenigstens zum Theil auf verschiedenen Beimengungen von Oxyd u. s. f. beruhen. Ebenso kann die Beobachtung Walker's, dass Kupferfeile, die durch ein mit Glaubersalz und Kochsalz befeuchtetes Druckpapier von einer Kupferplatte getrennt waren, sich positiv, bei Befeuchtung des Papiers mit Ammoniak und verdünnter Schwefelsäure negativ verhielten, von Veränderungen der Oberflächen herrühren, um so mehr, als Goldpulver gegen eine Goldplatte sich indifferent verhielt. Auch Platinschwamm verhält sich negativ gegen Platinblech in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, wohl wegen der Condensation der Gase in den Poren des ersteren.

Druck vermag die elektromotorische Kraft zu ändern. Elemente, bestehend aus einer reinen und einer verkupferten oder versilberten

¹⁾ Fuchs, Pogg. Ann. 159, 486, 1876. — ²⁾ Marianini, Schweigg. J. 49, 34, 1827. — ³⁾ Walker, Pogg. Ann. 4, 324, 1826.

Platinelektrode, welche in die mit Kupfersulfat- oder Silbernitratlösung gefüllte Röhre des Cailletet'schen Apparates eingeführt sind, erfahren, wie an einem Capillarelektrometer nachgewiesen wird, bei 100 Atm. Druck eine Zunahme der elektromotorischen Kraft von bezw. 1) $1/1000$ und 2) $1/2000$ Volt. Bei Ersatz der Lösungen durch Wasser zeigt sich keine Wirkung ¹⁾.

Eine solche Aenderung findet auch bei einseitigem Druck auf die eine Elektrode statt.

Wird die Glasröhre eines Cailletet'schen Apparates mit einer am freien Ende abgeplatteten und verengten Metallröhre von 0,01 m Länge und 0,5 mm Weite verbunden und aus ersterer durch letztere eine sehr verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kali mittelst der Pumpe des Apparates getrieben, von der sie in ein kleines, an der Röhre befestigtes Glasgefäß fliesst, und verbindet man die Röhre und eine in das Glasgefäß gesenkte Metallplatte von gleichem Metall, wie die Röhre, mit den Elektroden des Capillarelektrometers, so erhält man unter 15 Atm. Druck keine Ladung, darüber ladet sich die Röhre negativ, wenn sie von Platin oder Kupfer ist. Von 0 bis zu 200 Atm. Druck ändert sich die elektromotorische Kraft beim Platin von 0 zu 0,6 Volt; von 0 bis 200 Atmosphären beim Kupfer von 0 zu 0,063 Volt.

Eine Lösung des Metalles der Röhre, Zinksulfatlösung in einer Zinkröhre, Kupfersulfatlösung in einer Kupferröhre, bedingt keine Ladung. Beim Aufhören des Druckes verschwindet die Ladung. Bei wiederholten Versuchen behält indess das Elektrometer einen Ausschlag ²⁾.

857 Ausführlichere Versuche hat Gilbault ³⁾ angestellt und die Resultate mit den theoretisch berechneten verglichen, welche wir im Capitel Arbeitsleistungen des Stromes mittheilen werden.

Die zu untersuchenden Ketten hatten die Form einer Glasröhre von 2,5 cm Durchmesser und 10 bis 16 cm Länge, welche in den mit Oel gefüllten Stahlcylinder des Cailletet'schen Apparates eingeführt wurden. Die durch Guttapercha und Seide isolirten Leitungsdrähte wurden mit Marineleim in die obere Schlusschraube des Cylinders eingekittet.

Die elektromotorische Kraft der Ketten wurde nach der Methode von E. du Bois-Reymond bestimmt, wobei das Galvanometer durch ein Capillarelektrometer ersetzt war und als Hauptsäule eine solche von Lalande diente. — Bei anderen Versuchen wurde die elektromotorische Kraft nach einer Methode von Poggendorff während der Thätigkeit der Kette bestimmt, auch nach einer anderen Methode desselben Physikers, durch welche man bei einem gegebenen äusseren Widerstande zugleich den Widerstand der Kette bestimmen kann.

¹⁾ Bichat und Blondlot, J. de Phys. [2] 2, 503, 1883; Beibl. 8, 314. —

²⁾ Krouchkoll, Compt. rend. 100, 1213, 1885; Beibl. 9, 687. — ³⁾ Gilbault, Compt. rend. 113, 465, 1891. Lum. électr. 42, 7; 43, 174; Beibl. 16, 218.

Die Aenderungen der elektromotorischen Kraft der Ketten in $\frac{1}{10000}$ Volts bei einem Druck von 100 Atmosphären sind in folgender Tabelle verzeichnet:

Daniell		de la Rue	
20 Proc. ZnSO_4	27,56 Proc. ZnSO_4	1 Proc. ZnCl	40 Proc. ZnCl
beob. . . . + 5,17	+ 2	+ 9	— 5
ber. . . . + 5	+ 2,2	+ 6,62	— 5,04
Planté 8,8 Proc. H_2SO_4 ¹⁾	Volta	Bunsen	Gaskette
beob. . . . — 12	— 600	— 405	+ 845
ber. . . . — 12,7	— 576	— 383	+ 865

Bei dem Element Gouy sind die Volumänderungen sehr klein, und entsprechend die Aenderung der elektromotorischen Kraft mit dem Druck.

Beim Volta'schen Element wurden die Versuche im Vacuum und bei höherem Druck angestellt, da die Aenderungen der elektromotorischen Kraft bei niederen Drucken weit grösser sein müssen. Dabei werden die Resultate von Amagat über die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz herbeigezogen. In der That war die Aenderung Δv bei den Drucken p :

p	25	50	100	200	400	500 Atm.
Δv beob. . . .	410	505	600	700	835	900
ber. . . .	406	496	586	682	786	822

Bei hohen Drucken zeigen sich also geringe Abweichungen, wie wenn der Wasserstoff weniger comprimierbar wäre, entsprechend den Versuchen von Amagat.

Versuche von Des Coudres ²⁾ zeigen, dass schon sehr geringe 858 Druckunterschiede die elektromotorischen Kräfte auch an den einzelnen Elektroden zu ändern vermögen. Ersetzt man die Capillare eines mit Manometer und Druckapparat versehenen Elektrometers von Lippmann durch eine mit Wasser und salpetersaurem Quecksilberoxyd ausgekochte, mittelst Siegellack auf die Glasröhre gekittete Membran von Pergamentpapier und benutzt als Flüssigkeit zwischen dem Quecksilber in der Röhre und dem am Boden befindlichen dieselbe Quecksilbernitratlösung, so schlägt bei Verbindung beider Quecksilbermassen mit einem Galvanometer die Nadel desselben um die Scalentheile S bei den Drucken D aus:

D	36	40	42	46	52	113 cm
S	2,8	3,6	3,0	4,0	5,0	7,8
S ber.	2,7	3,0	3,2	3,5	4,0	8,7

38 Scalentheile Ausschlag entsprechen 0,0₃1 Volt. In Betreff der Berechnung s. das Capitel Arbeitsleistungen des Stromes.

1) Accumulator. — 2) Des Coudres, Wied. Ann. 46, 292, 1892.

859 Auch geschmolzene Körper können zwischen Metallen Ströme erzeugen; so nach Schweigger ¹⁾ geschmolzener Spiessglanz und Zinnober zwischen Eisen- und Weissblech, nach Davy (l. c.) chlorsaures Kali oder Bleiglätte zwischen Platin und Zink.

Nach Faraday ²⁾ geben ein Platin- und ein Kupferdraht, welche mit dem Galvanometer verbunden sind und gleichzeitig in geschmolzenen Salpeter, oder chlorsaures Kali, schwefelsaures Natron, Jodblei, Bleioxyd, Wismuthoxyd, phosphorsaures Natron getaucht werden, einen Strom in gleicher Richtung, wie beim Eintauchen in Säuren. Ein Eisen- und Platindraht geben in geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd und Chlorsilber entgegengesetzt gerichtete Ströme. — Ebenso Eisen und Kupfer in Schwefelleber ³⁾.

Erhitztes Glas und Glimmer können die Rolle eines flüssigen Leiters übernehmen ⁴⁾. Wird ein mit zinkhaltigem Quecksilber gefülltes Reagirglas in reines Quecksilber getaucht, und werden beide Quecksilbermassen mit den Enden des Galvanometers verbunden, so entsteht beim Erhitzen des Quecksilbers ein Strom vom Quecksilber durch das Glas zum zinkhaltigen Quecksilber. Ist das Glas aussen von stark getrocknetem Braunstein oder Kohlenpulver umgeben, so zeigt ein Condensator, welcher mit dem im Glase befindlichen Quecksilber verbunden ist, bei Ableitung des äusseren Pulvers negative Elektricität an, so dass der Strom der positiven Elektricität durch das Glas vom Quecksilber zum äusseren Pulver fliesst. Schaltet man zwei Elemente Braunstein-Wasser-Zink und Braunstein - Glas - Zinkamalgam (bei 100 bis 320° C.) einander entgegen und leitet das eine Ende der Leitung ab, so giebt das andere kaum eine Ladung am Condensator, so dass die elektromotorischen Kräfte in beiden Elementen fast gleich zu sein scheinen ⁵⁾.

Wird ein abgeleiteter Silber- oder Platindraht durch Glas vom Quecksilber getrennt, so zeigt das Quecksilber am Condensator negative, ist der Draht von Zink, positive Elektricität. — Senkt man in einen Pistolenlauf ⁶⁾ ein Glasrohr, steckt in dieses einen Kupferstab, Platinstab oder Gaskohlencylinder, und verbindet letzteren und den Pistolenlauf mit dem Galvanometer, so geht der entstehende Strom durch das Glas zum Eisen. Man kann auch ebenso gut in einen mit geschmolzenem Glase gefüllten Tiegel einen Kupfer- und Eisenstab einsenken u. dgl. m. In Folge der Zersetzung des Glases durch die entstehenden Ströme bildet sich eine Polarisation der Elektroden und ein Uebergangswiderstand.

¹⁾ Schweigger, Schweigg. J. 3, 268, 1811. — ²⁾ Faraday, Exp. Res. Ser. 5, §. 476, 1833. — ³⁾ Schrader, Schweigg. Journ. 33, 22, 1821. — ⁴⁾ Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 90, 270, 1854. — ⁵⁾ Vgl. auch Tait (Proceed. Royal Soc. Edinb. 9, 415, 1879), der bei Erwärmung der einen Belegung einer beiderseits mit verschiedenen Metallen belegten Glimmer- oder Glasplatte einen Strom beobachtete, und Hopkinson (Proceed. Royal Soc. 24, 183, 1876), der an zwei Platindrähten, welche in Kalilauge und Säure eintauchten, die durch ein Reagirglas getrennt waren, eine Ladung des Quadrantelektrometers wahrnahm. — ⁶⁾ Becquerel, Compt. rend. 38, 905, 1854.

welche den ursprünglichen Strom auf Null reduciren. Durch Aufschichten einer Säule von verschiedenen Metallplatten und Glas, z. B. vergoldeten Messing-, Zinkplatten und Glasscheiben, und Erhitzen derselben über einer Argand'schen Lampe kann man ziemlich kräftige Ladungen eines Condensators erhalten.

Dagegen erhält man beim Zwischenbringen von Quecksilber zwischen 860 zwei verschiedene Metalle, z. B. Zink, Cadmium oder Zinn und Platin oder Eisen, keinen, etwa durch die Amalgamation der ersteren Metalle bedingten Strom ¹⁾. Bringt man an die Amalgamationsstelle ein mit einem Galvanometer verbundenes, isolirtes Thermoelement, so zeigt es bei sorgfältiger Vermeidung jedes äusseren Temperatureinflusses direct die Temperaturänderungen daselbst an, welche beim Zink und Zinn in einer Abkühlung, beim Cadmium in einer Erwärmung der Amalgamationsstelle bestehen und bei ersteren Metallen einen Strom durch jene Stelle vom Quecksilber zum amalgamirten Metall, bei letzterem einen Strom in umgekehrter Richtung veranlassen. Die Curven, welche die Angaben des Thermoelementes und die elektromotorische Kraft zwischen dem Quecksilber und dem eingesenkten Metall zu verschiedenen Zeiten verzeichnen, verlaufen ganz parallel. — Besonders entscheidend ist folgender Versuch: In den einen Schenkel eines U-förmigen und mit Quecksilber gefüllten Rohres ist ein Zinkstab und dicht daneben ein Eisenstab *I* gesteckt; in den anderen Schenkel ein Eisenstab *II*. Wird der Zinkstab und der eine oder andere der beiden Eisenstäbe mit einem Galvanometer verbunden, so erhält man jedesmal einen Strom. Wäre derselbe durch den Amalgamationsprocess unabhängig von den thermischen Vorgängen erzeugt, so müsste die Richtung und — bei dem geringen Widerstande des Quecksilbers im U-Rohre — die Intensität des Stromes in beiden Fällen die gleiche sein. Der Strom geht aber zwischen dem Zink und dem Eisenstab *I* durch das Quecksilber vom Eisen zum Zink, zwischen dem Zink und dem Eisendraht *II* in umgekehrter Richtung, und beide Ströme sind verschieden stark, da im ersten Falle die Temperaturänderung (Abkühlung) bei der Amalgamation auch die Contactstelle des Quecksilbers mit dem Eisen erreicht und somit zur Entstehung einer thermoelektromotorischen Kraft daselbst Veranlassung giebt, was am zweiten Eisendraht nicht der Fall ist ²⁾.

Wenn zwischen zwei Metallen, Zink und Platin oder Kupfer, eine 861 der Spannungsreihe angehörige Flüssigkeit eingeschaltet ist, dieselbe durch den Contact mit den Metallen elektrisch erregt wird und sich ihre Ladung bis zu einem kleinen Abstand von denselben bis in ihr Inneres

¹⁾ E. Obach, Pogg. Ann. Ergbd. 7, 300, 1876. — ²⁾ Bestätigt von Haga, Wied. Ann. 17, 897, 1882. Versuche von Ayrton und Perry über diese Amalgamationsströme sind ohne Rücksicht auf die thermoelektrischen Erregungen und die Versuche von Obach angestellt (Proc. Roy. Soc. 27, 219, 1878).

erstreckt, kann durch Strömung der Flüssigkeit unter Mitführung der Elektrizität, mit welcher sie beladen ist, von einem Metall bis zum anderen rein mechanisch ein sogenannter Convectionsstrom entstehen. Hierauf dürfte es zum Theil beruhen, dass, wenn man Zink- und Platinplatten in Petroleum, Terpentinöl, Stearin, geschmolzenen Schellack, Olivenöl, Benzin einsenkt, sie nicht nur an einem Elektrometer Ladungen, sondern auch bei Verbindung mit dem Galvanometer Ströme geben. Sind die Körper fest, so hört deshalb der Strom auf. Freilich ist es äusserst schwer, diese Stoffe ganz rein zu erhalten, so dass sie immer noch mit einer kleinen Quantität eines Leiters zweiter Classe gemischt sein können ¹⁾).

- 862 Wir verzeichnen jetzt die einzelnen quantitativen Bestimmungen der elektromotorischen Kräfte zweier Metalle in einer Flüssigkeit, soweit sie mit wohl definirten Metallen und Flüssigkeiten ausgeführt sind. Wir fügen denselben die Widerstände bei, wenn sie bei ganz gleicher Anordnung der Elemente gemessen sind. In allen Tabellen bedeutet E die elektromotorische Kraft, W den Widerstand des Elementes. Unter der Rubrik $D = 100$ sind die Zahlen verzeichnet, welche man erhält, wenn die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes gleich 100 gesetzt ist. Diese Reduction ist überall da vorgenommen, wo sich eine Angabe über die elektromotorische Kraft jenes Elementes vorfindet. Da indess das Daniell'sche Element meist mit verschieden verdünnter Schwefelsäure statt mit Zinkvitriollösung gefüllt war, und die Concentration der verdünnten Schwefelsäure in demselben bei den verschiedenen Beobachtern nicht gleich war, so kann diese Berechnung nur annähernd zur Vergleichung der verschiedenen Beobachtungsreihen gelten.

Aus demselben Grunde sind viele Beobachtungen nicht auf Volts zu reduciren gewesen ²⁾).

Bestimmungen von Poggendorff ³⁾).

- 863 Je drei Metallstreifen wurden in einer Flüssigkeit in ein Dreieck gestellt und je zwei derselben in die Schliessung eingefügt. Die Bestimmungen geschahen nach der Compensationsmethode. Die Polarisation ist also möglichst beseitigt. Als Einheit der elektromotorischen Kraft gilt diejenige, welche bei dem Gesamtwiderstande von einem Pariser Zoll

¹⁾ Dass hierbei mit abnehmender Oberfläche und zunehmender Entfernung der Platten die Ladungen abnehmen, kann auf der verschieden starken Convection der geladenen Flüssigkeitstheile von einer zur anderen Elektrode, welche mit der Grösse und Nähe der Elektroden wächst, oder auch auf secundären Umständen, äusseren Ableitungen u. dergl. m. beruhen. Righi, N. Cimento 14, 131, 1876; Accad. di Modena [3] 2, 1876. — ²⁾ Versuche mit Flüssigkeiten von so unbestimmter Zusammensetzung wie Wasser (wobei die Unreinigkeiten nicht besonders beachtet sind), Meerwasser, Grundwasser, „mässig“ verdünnten Lösungen u. s. f. haben im Allgemeinen kein wissenschaftliches Interesse. — ³⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 70, 60, 1845.

Neusilberdraht, von dem 100 Zoll bei 1,6 kg Spannung bei mittlerer Temperatur 4,043 g wiegen; in einer Minute 14,222 ccm Knallgas von 0° C. und 760 mm Quecksilberdruck entwickelt. In derselben Einheit bestimmt sich aus dem Versuch III dieses Paragraphen und nach §. 914 die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette mit verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{30}$) zu 18,8, die der Grove'schen zu 32,4.

I. In verdünnter Schwefelsäure.

Säure vom specif. Gew. 1,838 mit dem 49fachen Gewicht Wasser.

	$D = 100$		$D = 100$		$D = 100$
1. Zn-Sn . . .	40,9	Sn-Cu	41,0	Zn-Cu	82,4
2. Zn-Cu . . .	83,7	Cu-Ag	21,4	Zn-Ag	105,3
3. Zn(am.)-Cd	33,9	Cd-Fe	19,1	Zn(am.)-Fe .	53,7
4. Zn(am.)-Sn	53,1	Sn-Sb	35,1	Zn(am.)-Sb .	89,7
5. Cd-Bi . . .	56,8	Bi-Hg	36,2	Cd-Hg	93,6
6. Fe-Cu . . .	41,7	Cu-Ag	21,3	Fe-Ag	63,0
7. Fe-Sb . . .	43,7	Sb-Hg	34,2	Fe-Hg	77,8
8. Cu-Hg . . .	35,6	Hg-Pt	23,1	Cu-Pt	60,4

II. In verdünnter Salpetersäure.

Säure vom specif. Gew. 1,222 mit dem 9fachen Gewicht Wasser.

	$D = 100$		$D = 100$		$D = 100$
9. Zn(am.)-Cu	88,2	Cu-Pt	61,6	Zn(am.)-Pt. .	149,5

III. In verdünnter Salzsäure.

Säure vom spec. Gew. 1,113 mit dem 9fachen Gewicht Wasser.

10. Zn(am.)-Cu	78,8	Cu-Pt	74,3	Zn(am.)-Pt. .	153,7
11. Cu-Ag . .	15,2	Ag-Pt	62,0	Zu-Pt	77,1

IV. Aetzkali, im 6fachen Gewicht Wasser gelöst.

12. Zn-Fe . . .	100,3	Fe-Ag	20,1	Zn-Ag	119,8
13. Zn-Sb . . .	54,1	Sb-Pt	70,9	Zn-Pt	125,7
14. Cd-Bi . . .	35,7	Bi-Pd	43,4	Cd-Pd	78,8

V. Kohlensaures Natron. Concentrirte Lösung.

15. Zn-Fe . . .	83,2	Fe-Cu	7,2	Zn-Cu	90,9
16. Zn-Sn . . .	23,5	Sn-Pt	84,2	Zn-Pt	107,8

VI. Chlornatrium. Concentrirte Lösung.

17. Zn(am.)-Fe	47,6	Fe-Cu	26,0	Zn(am.)-Cu .	74,3
18. Zn-Fe . . .	48,0	Fe-Ag	33,9	Zn-Ag	82,4
19. Zn-Cu . . .	67,2	Cu-Pt	67,3	Zn-Pt	134,6

VII. Bromkalium, gelöst im 6 fachen Gewicht Wasser.

	$D = 100$		$D = 100$		$D = 100$
20. Zn-Cu . . .	65,0	Cu-Pt	45,2	Zn-Pt	110,2
21. Zn-Fe . . .	28,0	Fe-Ag	43,9	Zn-Ag	72,6

VIII. Jodkalium, gelöst im 4 fachen Gewicht Wasser.

22. Zn-Fe . . .	44,7	Fe-Pt	42,7	Zn-Pt	86,4
23. Zn-Sn . . .	43,9	Sn-Cu	5,1	Zn-Cu	49,9
24. Zn-Ag . . .	52,7	Ag-Bi	11,4	Zn-Bi	64,2

IX. Cyankalium, gelöst im 6 fachen Gewicht Wasser.

25. Zn-Ag . . .	54,5	Ag-Fe	42,0	Zn-Fe	96,7
26. Zn-Cu . . .	5,2	Cu-Bi	81,8	Zn-Bi	87,4
27. Sb-Bi . . .	22,1	Bi-Pt	28,4	Sb-Pt	49,2

Versuche von Naccari und Bellati¹⁾.

864 Nach der Methode von Poggendorff. Die elektromotorische Kraft E ist gleich nach dem Einsenken, E_1 einige Minuten nach der Schliessung beobachtet. Kohle wurde in einer Lösung von 5,3 Gewthln. schwefelsäurefreier Chromsäure in 100 Thln. Wasser den folgenden Metallen gegenübergestellt ($D = 100$)²⁾:

	Zn (amalg.)	Zn	Al	Pb	Fe	Sn	Sb	Cu	Bi	Ag	Pt
E	160,8	124,7	119,9	83,7	68,4	67,0	61,8	64,4	48,0	40,0	16,8
E_1	155,6	119,9	100,1	67,3	47,1	38,5	33,6	53,4	42,3	38,7	40,8

Versuche von Kittler³⁾

865 mittelst des Quadrantelektrometers. Die elektromotorische Kraft der Kette amalgamirtes Zink, Schwefelsäure, Kupfer bei dem specif. Gewicht der Säure 1,266 bis 1,133 steigt erst schnell, dann langsam von 0,906 bis zum Maximalwerth 0,933 D., und nimmt dann ab, bis sie bei äusserster Verdünnung noch 0,854 D. ist, wo D. die Kraft des Normaldaniellelementes (siehe §. 798) ist. Je nach der Kupfersorte kann die Kraft etwas verschieden sein.

Bestimmungen für Ketten mit Zinksalzen von Wolff⁴⁾.

866 Die elektromotorischen Kräfte E der Elemente, bestimmt mittelst der Poggendorff'schen Methode mehrere Stunden nach der Zu-

¹⁾ Naccari und Bellati, N. Cimento [2] 11, 120, 1872. — ²⁾ Zur Umrechnung der Originalzahlen ist der daselbst gegebene Mittelwerth für D (12,21 bis 12,31 = 12,26) benutzt. — ³⁾ Kittler, Sitzb. d. Münchener Akademie 1882, S. 504; Wied. Ann. 17, 895, 1822. — ⁴⁾ W. Wolff, Dissertation, Freiburg i. B. 1888; Beibl. 12, 700.

sammenstellung, waren bei verschiedenen specifischen Gewichten der Lösung S in Volts:

Zn ZnSO ₄	Cu,	$S = 1,438-1,001,$	$E = 0,965-1,066,$
Zn ZnSO ₄	CuO,	$S = 1,427-1,003,$	$E = 1,008-1,015,$
Zn ZnSO ₄	Fe,	$S = 1,427-1,003,$	$E = 0,378-0,385,$
Zn ZnSO ₄	Pb,	$S = 1,427-1,003,$	$E = 0,456-0,587,$
Zn ZnCl ₂	Cu,	$S = 1,637-1,003,$	$E = 0,734-0,930,$
Zn ZnCl ₂	Fe,	$S = 1,917-1,003,$	$E = 0,385-0,390,$
Zn Zn(NO ₃) ₂	Cu,	$S = 1,496-1,004,$	$E = 0,669-0,698,$
Zn ZnSO ₄	Ag,	$S = 1,427,$	$E = 1,049,$
Zn ZnSO ₄	Au,	$S = 1,427,$	$E = 1,072,$
Zn ZnSO ₄	Pt,	$S = 1,427,$	$E = 1,155,$
Zn ZnSO ₄	C,	$S = 1,427,$	$E = 1,175.$

Bestimmungen von Bartoli und Papasogli¹⁾.

Die elektromotorische Kraft von Retortenkohle gegen Gold oder Platin 867 in Kali- oder Natronlauge ist gleich 0,06 bis 0,17 D., die von Ceylongraphit etwas niedriger; in Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron 0,10 bis 0,17 D., in unterchlorichtsaurem Natron, welches die Retortenkohle direct nicht angreift, sondern nur in der geschlossenen Kette, zwischen 14 bis 100° C. 0,18 bis 0,27 D., bei der Rückkehr auf 14° wieder 0,18 D. (ebenso bei Ceylongraphit); in Chlorkalklösung 0,10 bis 0,20 D. Die anderen Kohlen leiten schlecht und werden von den unterchlorichtsauren Salzen angegriffen. Mit Ceylongraphit ($\frac{1}{2}$) gemischt und mit Asphalt zu Cylindern geformt, haben sie in Lösungen von unterchlorichtsaurem Kali oder Natron gegen Gold oder Platin die elektromotorische Kraft 0,1 bis 0,2 D.

Bestimmungen von Branly²⁾

mittelst des Quadrantelektrometers, in dem die Nadel durch 100 Zink- 868 Kupfer-Wasserelemente geladen war ($D = 100$):

	Verdünnte Schwefelsäure				
	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{33,3}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$
Zn-Pt	137,9	133,9	133,8	131	131,4
Zn-Ag	110,8	112,3	111,7	108,8	107
Ag-Pt	27,5	26,4	23,3	25,5	24,8
Zn-Cu	91,1	—	87	87,2	—
Al-Pt	104,3	105,9	103,7	102,8	95,8
Fe-Pt	91,1	89,1	88,3	83,3	79

Mit Wasser und Glycerin ist die elektromotorische Kraft des Elementes Zn-Cu etwas grösser, als mit saurem Wasser.

¹⁾ Bartoli und Papasogli, N. Cim. [3] 12, 141, 1882. Gazz. chim. Ital. 14, 85, 1884; Beibl. 7, 120; 8, 653. — ²⁾ Branly, Ann. sc. de l'école norm. 2, 228, 1873.

Gegen ein Element Zink (amalg.)-Kupfer in verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{25}$), dessen elektromotorische Kraft 75 bis 76,25 war, betrug die elektromotorische Kraft von

			Zn-Cu	Zn-Fe	Fe-Cu
450 g Wasser	2 g Kali		21,25	30	8,2
450 g "	11,77 g "		78	77,75	fast 0
450 g "	329 g "		78,25	84,8 bis 77	7,5 bis 0,55

Die Natur der Elektrodenoberflächen kann manchmal grossen Einfluss haben. So ist z. B. in verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{15}$) die elektromotorische Kraft:

Unreine Kohle-Kupfer . . .	27,05	Reine Kohle-Eisen . . .	66
Reine Kohle ¹⁾ -Kupfer . . .	35,8	Eisen-Kupfer	29,1
Unreine Kohle-Eisen . . .	56,03		

In Salpetersäure ändert sich dagegen die elektromotorische Kraft der Kohle fast nicht.

Für Legirungen in verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{50}$) ist

Messing-Kupfer	fast 0
50 Gewthle. Zink, 50 Kupfer-Kupfer	5,1
Zink-Kupfer	98
80 Gewthle. Zink, 20 Kupfer-Kupfer	60,8
Zink-Kupfer	97,7

Bestimmungen von Hockin und Taylor²⁾.

869 Als elektropositive Platte diente amalgamirtes Zink. Bei der Reihe I wurde 1 Thl. Schwefelsäure (specif. Gew. 1,838) in 19 Thln. Wasser, bei der Reihe II nahezu concentrirte Zinkvitriollösung verwendet. Die elektromotorischen Kräfte sind in Volts angegeben. Die Metalle wurden entweder rein oder amalgamirt, oder feste Amalgame derselben, oder solche, die nur Spuren des Metalles enthielten (Spur), verwendet. Alle Zahlen der Tabelle sind mit 1000 multiplicirt.

	Na ₁	Na ₂	K ₁	K ₂	Zn	Cd	Sn	Pb	Fe
I rein . . .	—	—	—	—	43	401	571	559	467
amalg. . .	—	—	—	—	0	439	599	627	—
fest. Am. .	—	—	—	—	0	—	596	542	—
Spur . . .	—	—	—	—	29 bis 253	488	626	627	—
II rein . . .	1560	1590	1680	1760	0	311	509	509	497
amalg. . .	—	—	—	—	0	326	515	510	486
fest. Am. .	1010	1460	1060	1640	0	313	510	465	407
Spur . . .	—	—	—	—	29 bis 253	540	531	494	1258

¹⁾ Roth gegläht, mit Alkohol behandelt, gewaschen und wieder roth gegläht. — ²⁾ Hockin u. Taylor, J. Tel. Eng. 8, 282, 1879; Beibl. 1879. p. 751.

	Cu	Ag	Au	Pt	Messing	Kanonen- metall	Cu und viel Pb
I rein . . .	1052	1326	1340	1477	—	—	608
amalg. . .	1092	1335	—	1363	—	—	550
fest. Am. .	1058	971	—	1168	—	—	—
Spur . . .	1084	1363	—	1086	—	—	—
II rein . . .	1030	1169	—	1323	888	597	487
amalg. . .	1014	1275	—	1169	592	637	512
fest. Am. .	1042	1275	—	—	—	—	—
Spur . . .	—	—	—	—	—	—	—

	Cu und wenig Pb	1 Ag 1 Zn	1 Au 3 Ag	1 Au 4 Ag	1 Au 5 Ag
I rein . . .	682 bis 989	1004	1133 bis 1204	1260 bis 1210	882 bis 1067
amalg. . .	546	100	1172	1088 „ 1220	1061 „ 1170
fest. Am. .	—	—	—	—	—
Spur . . .	—	—	—	—	—
II rein . . .	—	—	1030	1208	1107
amalg. . .	509	40	1084	1087	1085
fest. Am. .	—	—	—	—	—
Spur . . .	—	—	—	—	—

	FeSn	PtSn	PbZn	1 Ag 1 Cu	AgZn Hg	Cu-Cd	Elektrolyt. Messing	Hg
I rein . . .	537	548	18	1070	—	730	—	1363
amalg. . .	543	552	0	1047	—	745	—	—
fest. Am. .	—	—	—	—	—	—	—	—
Spur . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
II rein . . .	498	484	18	898	4	—	916	1333
amalg. . .	496	409	18	996	—	672	64	—
fest. Am. .	—	—	—	—	—	—	—	—
Spur . . .	—	—	—	—	—	—	—	—

Für Na_1 und K_1 waren die unter Paraffin geschmolzenen Metalle in eine Röhre hineingesogen und ein Draht in das eine Ende derselben eingesenkt, der mit der einen Platte eines Condensators von kleiner Capacität ($\frac{1}{3}$ Mikrofara) und mit dem einen Paar der Quadranten eines Thomson'schen Elektrometers verbunden war. Die anderen Quadranten und die andere Platte des Condensators waren mit einem in Zinkvitriollösung gesenkten Zinkstab verbunden. Der Ausschlag des Elektrometers wurde beim Einsenken der das Metall enthaltenden Röhre in die Lösung bestimmt. Ebenso geschahen die Bestimmungen mit den amalgamirten Metallen. Bei Na_2 und K_2 wurde die elektromotorische Kraft unter geschmolzenem Paraffin gemessen. Sonst geschahen die Bestimmungen nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode. Eisen und Kupfer wurden mittelst Natriumamalgam amalgamirt, die festen Amalgame durch Verarbeiten der durch Wasserstoff niedergeschlagenen Metalle mit Natrium unter Zusatz von Quecksilber und Ausziehen des Natriums mit Wasser erhalten. Das feste Silberamalgam wurde durch Fällen von salpetersaurer Silberlösung durch Quecksilber erzeugt; Platin wurde durch Eintauchen des rothglühenden Metalls in Quecksilber amalgamirt, das feste Platinamalgam durch Fällen von Platinsalzen mit Natrium-

amalgam oder Kochen von Platinschwarz mit Quecksilber in evacuirten Röhren dargestellt. Das Messing wurde aus einer kochenden Lösung von 1 g Kupfervitriol, 8 g Zinkvitriol, 18 g Cyankalium in 250 g Wasser auf einer negativen Elektrode von Platin gefällt; die positive Elektrode bestand aus Messing.

Die Zahlen sollen auf 3 Proc. genau sein. Kalium, Natrium, Cadmium, Zinn, Kupfer wurden durch die Amalgamation elektronegativer, Eisen und Zink in verdünnter, Schwefelsäure positiver; in schwefelsaurem Zink ändern sie ihre Stellung dadurch nicht. Blei und die elektronegativen Metalle werden wenig geändert. Geschmolzenes Messing steht vor und nach der Amalgamation zwischen Kupfer und Zink. Nach längerer Zeit verhält es sich nahe wie amalgamirtes Zink, indem das Zink aufgelöst wird. Letzteres ist bei elektrolytischem Quecksilber sofort der Fall.

Bestimmungen von Damien¹⁾.

870 Mittelst des Mascart'schen Elektrometers, dessen Nadel durch eine 100paarige schwefelsaure Magnesia-Zink-Kupfer-Kette geladen war, und Vergleichung mit einem Clark-Element, dessen elektromotorische Kraft $E = 1,457 [1 - (t - 15,5^\circ) 0,00041]$ Volts gesetzt ist.

Die anfänglichen elektromotorischen Kräfte der Ketten Zink-Kupfer-Salzlösung sind in Volts:

	K ₂	Na ₂	(NH ₄) ₂	Mg	Al	Zn	Ba	Sr
SO ₄	1,035	1,012	1,012	1,047	1,050	1,004	—	—
(NO ₃) ₂	0,717	0,666	0,700	—	—	—	0,725	0,748
Cl ₂	0,788	0,805	0,845	—	—	0,746	0,782	0,743
CO ₂	0,203	0,214	—	—	—	—	—	—

Ferner mit KJ 0,591; KBr 0,735; reinem Wasser 0,916.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten mit Sulfaten, Azotaten und Carbonaten nehmen mit der Zeit (bis zu 340 Tagen) ab, die der Ketten mit Chlorüren steigen erst bis zu einem Maximum und nehmen dann, zuweilen sehr schnell (mit ZnCl₂) ab. Die Ketten mit MgSO₄ und CaCl₂ erreichen nach 12 Tagen eine beachtenswerthe Constanz; die Lösungen bleiben vollständig klar. Bei den anderen Lösungen ist dies nicht der Fall. Bei Anwendung der Carbonatlösungen sinkt die Kraft äusserst schnell (so auch bei gewöhnlichem Wasser).

Das Element Zink-Kupfer in Lösung von schwefelsaurer Magnesia behält seine elektromotorische Kraft bei veränderlichen Temperaturen (6 bis 35°) und verschiedener Concentration der Lösung fast völlig bei, wenn nicht die Concentrationen so gross sind, dass sich Absätze auf den Elektroden bilden, wo die Kraft sinkt.

Nach kurzem Schluss (1 Min.) einer Kette von 100 Elementen erreicht die elektromotorische Kraft schnell beim Oeffnen wieder ihre

¹⁾ Damien, Ann. de Chim. et de Phys. [6] 5, 289. 1885; Beibl. 10, 135.

frühere Höhe. Bei sehr grossem Widerstande (z. B. bei einem Element von mit Magnesiumsulfat getränkter Gypspaste) ist die elektromotorische Kraft nach 5 Min., sowie nach 1-, 24-, 48-, 86 stündigem Schluss 1,051; 1,050; 1,045; 1,038 Volts.

Ausserdem sind nach den Zeiten t in Tagen die elektromotorischen Kräfte:

	t		t
Zn, Cu, K_2CO_3	3 0,1 Volts	Pb, Pt, K_2CO_3	2 0,6 Volts
Zn, Cu, K_2CO_3	2 0,2 "	Zn, Cu, NH_4NO_3	2 0,7 "
Pb, Pt, $Al_2(SO_4)_3$	2 0,3 "	Zn, Cu, NaCl	2 0,8 "
Pb, Pt, $(NH_4)_2SO_4$	2 0,4 "	Zn, Cu, Wasser	2 0,9 "
Pb, Pt, $ZnSO_4$	2 0,5 "	Zn, Cu, $ZnSO_4$	2 1 "

Die Kräfte von Ketten aus Platin, amalgamirtem Zink, verschieden verdünnter Schwefelsäure, von 92 bis 30 und bis 0 Proc. Gehalt an H_2SO_4 steigen von 1,264 bis 1,345 und sinken dann auf 1,083. Bei 30 Proc. ergibt sich ein Maximum (vgl. die Versuche von Kittler). Bei Natronlösungen von 23,5 bis 2 und bis 0 Proc. Gehalt an NaOH sinkt die Kraft von 1,342 bis 1,287 und 1,083; bei Kalilösungen von 25 bis 0,2 und bis 0 Proc. Gehalt an KOH von 1,390 bis 1,282 und 1,083, so dass schon geringe Mengen Kali bei Zusatz zu Wasser die elektromotorische Kraft bedeutend erhöhen, und weiterer Zusatz relativ nur eine geringe Steigerung bewirkt.

Innerhalb der Aenderungen der Zimmertemperatur bleiben die Kräfte nahe constant, bei den Chlorsilberelementen von Warren de la Rue (elektromotorische Kraft 1,03) ebenso bis zu 60° , indess sinkt beim Erkalten die Kraft auf etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$, indem sich Chlorsilber auflöst und etwas Silber auf dem Zink niederfällt.

Die Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Zeit ist bei amalgamirtem Zink grösser, als bei unamalgamirtem. So ist die Kraft eines Elementes Kupfer, Zink, Brunnenwasser nach 2 und 340 Stunden mit unamalgamirtem Zink 0,811 und 0,625, mit amalgamirtem 0,928 und 0,273.

Bestimmungen von Corminas¹⁾ für Ketten mit Natrium.

In einer Thonzelle befindet sich die Kohlen- oder Platinelektrode; 871 gegen die Zelle ist von aussen ein prismatisches, um einen Kupferdraht herumgepresstes Stück Natrium durch Gummibänder gegengedrückt. Ein Heber mit capillaren Enden verbreitet etwas oberhalb des Natriums ein wenig Flüssigkeit auf der Thonzelle. Nach Messungen mittelst der Oppositionsmethode ist die elektromotorische Kraft in Volts bei folgenden Flüssigkeiten:

¹⁾ E. Corminas, Centralbl. f. Elektrotechnik 7, 491, 1885; Beibl. 10, 187.

NaOH	HCl	H ₂ SO ₄	30 Vol.	NaNO ₃	30 Vol.	KClO ₃
	rauchend	H ₂ O	100 "	H ₂ SO ₄	10 "	gesättigt
3,0	3,2		3,3		3,3	3,5
KClO ₃ ges. 13 Vol.	KClO ₃ ges. 50 Vol.	K ₂ Cr ₃ O ₇ ges. 100 Vol.	HNO ₃			
H ₂ SO ₄ 6 "	HCl rauchend 50 "	H ₂ SO ₄ 30 "	rauchend			
3,6	3,6	3,8	3,8			
KMnO ₄	KMnO ₄ gesättigt	100 Vol.	KMnO ₄ 55 Vol.			
gesättigt	H ₂ SO ₄	30 "	H ₂ SO ₄ 50 "			
4,0		4,5	4,5			

Bestimmungen von Silvanus P. Thompson¹⁾ für Lösungen von Cyanverbindungen.

872 Gegen Kohle ist die elektromotorische Kraft bei 18° C. in Lösungen von 99,4, 19,4, 1,18 g Cyankalium im Liter in Volts:

	Zn	Cu	Messing	Neu- silber	Au	Ag	Pb	Fe	Stahl	Pt
(99,4)	1,520	1,425	1,400	1,05	0,885	0,845	0,64	0,47	0,44	0,27
(19,4)	1,401	1,434	1,315	0,936	0,834	0,810	0,609	0,581	0,161	0,017
(1,18)	1,13	0,39	0,58	0,54	0,34	0,39	0,44	0,30	0,30	0,14

Die Reihenfolge ist also für verschiedene Concentrationen verschieden. Ein Element Zink-Kupfer giebt für verschiedene Mengen m (in Gramm) des Cyanürs im Liter bei 17° gegen Kohle die Kräfte:

m	2,9	5,9	11,2	23,8	47,7	95,5	191,1
Zn	1,158	1,167	1,184	1,221	1,269	1,303	1,355
Cu	0,948	0,967	1,018	1,058	1,130	1,220	1,360
Diff.	0,210	0,200	0,166	1,163	0,139	0,080	— 0,006

In einer siedenden Lösung sind die Kräfte Zinkkohle (99,4 g Cyankalium im Liter) 0,768, Zinkkupfer 2,9 g, Cyankalium im Liter 1,300.

Unter den Gemischen von Lösungen von CuCy₂ und ZnCy₂ giebt es eine Lösung, in der die elektromotorischen Kräfte von Zn und Cu gleich sind, wobei die Temperatur von Einfluss ist. Im Allgemeinen wird die neutrale Temperatur durch Zusatz von KCy erniedrigt, durch den von Ammoniak erhöht.

Elektromotorisches Verhalten von Superoxyden nach Raoult und Schreiber.

873 Nach Raoult²⁾ ist die elektromotorische Kraft einer reinen Platinplatte gegen eine elektrolytisch mit Superoxydhydraten überzogene ($D = 100$):

Platin mit AgO ₂ in salpetersaurer Silberlösung	80
" " PbO ₂ " " Bleilösung	70
" " MnO ₂ " schwefelsaurer Manganlösung	12

¹⁾ S. P. Thompson, Proc. Roy. Soc. London 42, 387, 1887; Beibl. 11, 658. — ²⁾ Raoult, Ann. d. Chim. et de Phys. [4] 2, 371, 1864.

Schreiber ¹⁾ untersuchte die elektrolytisch mit Superoxydhydrat-schichten bedeckten und nach dem Abspülen mit Wasser über Chlorcalcium getrockneten Platinplatten gegen reine Platinplatten in Wasser mit einem geringen Zusatz der zur Elektrolyse verwendeten Lösung nach der Compensationsmethode. Bleisuperoxydhydrat war aus dem weinsauren Alkalidoppelsalze, Mangansuperoxyd aus dem schwefelsauren Doppelsalze dargestellt. Bei genügender Dicke der Schicht war die elektromotorische Kraft (L bezeichnet die Lösung)

$$\text{Pt} | L | \text{Mn}(\text{OH})_4 = 0,17 D$$

$$\text{Pt} | L | \text{Pb}(\text{OH})_4 = 0,26 D.$$

Bei geringerer Dicke fällt die elektromotorische Kraft ab, und zwar für $\text{Mn}(\text{OH})_4$ von der Dicke $2,3 \mu\mu$, bei $\text{Pb}(\text{OH})_4$ von $4,8 \mu\mu$ an ab. Diese Dicken werden aus der bei der elektrolytischen Abscheidung angewendeten Stromstärke und Zeit berechnet.

Einfluss der Molecularstructur und des Aggregatzustandes der Metallelektroden auf die elektromotorische Kraft.

Wir werden später (vgl. die Versuche von Alder, Wright und 874 Thompson (§. 928) nachweisen, dass Elektroden aus demselben Metall (Kupfer) aber von verschiedener Dichtigkeit sich in derselben Flüssigkeit elektromotorisch gegen einander verhalten.

Elektromotorisches Verhalten gedehnter Drähte nach Barus ²⁾.

Aehnliche Unterschiede zeigen gedehnte Drähte.

875

Zwei auf einander folgende, 54 cm lange Stücke desselben Drahtes sind parallel neben einander in zwei, durch einen Heber unter einander verbundenen Glasröhren aufgehängt, durch deren untere, mit Korken verschlossene Oeffnungen sie hindurchgehen. Der eine Draht wird nicht gedehnt, der andere ist unterhalb an einer horizontalen Trommel befestigt, durch deren Drehung mittelst eines Hebels er um 2,6 cm für jede Umdrehung gedehnt werden kann. Beide Glasröhren sind mit Lösungen von Zinksulfat, Wasser u. s. f. gefüllt. Der nicht gespannte Draht ist oben direct mit der Erde verbunden, der gespannte mit einem Elektrometer.

Die Wirkung ist aus einer temporären und einer permanenten zusammengesetzt.

Durch die temporäre Dehnung wird der gedehnte Eisendraht zuerst negativ, dann Null, dann positiv. Durch die permanente Wirkung wird er elektropositiver. Das elektropositive Verhalten wächst mit wachsender Dehnung, etwa um 0,003 Volt bei der Dehnung $dL/L = 0,03$ des Drahtes von der Länge L .

¹⁾ Schreiber, Wied. Ann. 36, 662, 1889. — ²⁾ Barus, Amer. Chem. Journ. 12, Nr. 3. 1890; Beibl. 14, 910.

Die temporäre Wirkung besteht demnach wahrscheinlich in einem ersten der Erschütterung zuzuschreibenden Einfluss, wodurch positiv polarisierende Gase fortgetrieben werden. Dann vermindert sich die befeuchtete Oberfläche, wodurch die positive Polarisierung vergrößert wird. Auch kann die Aenderung der Temperatur des Drahtes bei der Dehnung mitwirken. In Zinksulfatlösung ist die permanente Wirkung bei Neusilber, wie bei Eisen positiv; ähnlich bei Messing, wo sie indess zuweilen negativ ist, bei Kupfer ist sie fast Null. In Wasser ist die Wirkung grösser als in Lösung von Zinksulfat, so bei Kupfer. Mit der Dicke der Drähte wächst die Wirkung.

Die temporären Wirkungen in Neusilber, Messing, Kupfer sind positiv, entgegen dem Verhalten des Eisens. Bei ihnen scheint die positive Wirkung der Verminderung der Oberfläche und Bildung neuer Oberflächenschichten die negative von zufälligen Erschütterungen zu überwiegen. Da in Eisen die temporäre Wirkung zuerst negativ ist, so haben obige Einwirkungen nicht einen so starken Einfluss. Die permanente Wirkung ist von der temporären ganz unabhängig.

Verhalten von angelassenem Stahl nach O. Barus und Strouhal¹⁾.

- 876 Angelassener Stahl ist gegen härteren elektropositiv. Zwischen frischem und bei der Temperatur t angelassenem Stahl sind bei Einsetzen in concentrirte, in U-förmigen Röhren enthaltene Zinkvitriollösung die an einem Mascart'schen Elektrometer abgelesenen elektromotorischen Kräfte E in Volts:

$t =$	20	100	190	360	450	1000
$E =$	+ 0,003	+ 0,006	+ 0,021	+ 0,035	+ 0,038	+ 0,062 Volts.

Mit destillirtem Wasser steigen die elektromotorischen Kräfte bis 0,185 Volts.

Einfluss des Umschmelzens.

- 877 Bei wiederholtem Umschmelzen ändert sich die Structur der Metalle bzw. der Legirungen. Wird daher ein Amalgam von 1 Gewthl. Cadmium und 4 Gewthln. Quecksilber in einer Kupfersalzlösung (1 Proc.) einer Platinplatte gegenübergestellt, so nimmt bei wiederholtem Umschmelzen die Ablenkung eines in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometers ab. Die Dichtigkeit wuchs dabei etwas (von 12,544 bis 12,619)²⁾.

Verhalten von Krystallen.

- 878 Aehnlich wie verschieden gedehnte Drähte und verschieden dichte Metalle verhalten sich auch verschieden gelegene Flächen ungleichaxiger

¹⁾ C. Barus und Strouhal, Sillim. Journ. [3] 32, 276, 1886; Beibl. 11, 153. — ²⁾ Gore, Phil. Mag. 30, 228, 1890; Beibl. 14, 1137.

Krystalle und verschiedene Stellen, Ecken, Kanten und Flächen gleichaxiger verschieden. Bei einzelnen Krystallen von Magnetit, deren Flächen bis auf eine Stelle gefirnisst waren, verhielt sich in verschieden concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure die Octaëderfläche negativ zur Würfelfläche; meist waren die Resultate aber ganz unregelmässig¹⁾. Hierdurch scheint die elektromotorische Kraft meist secundär von der Oberfläche abzuhängen.

Dass zwischen unhomogenen Stellen derselben Fläche und solchen, an denen verschiedene Verunreinigungen vorkommen, in Flüssigkeiten elektromotorische Kräfte auftreten, folgt unmittelbar²⁾.

Verhalten fester und flüssiger Metalle.

Dasselbe Metall im festen und flüssigen Zustande verhält sich eben- 879 falls verschieden elektromotorisch gegen den gleichen Elektrolyt.

Nach Raoult³⁾ fliesst durch eine Lösung von schwefelsaurem Gallium der Strom von flüssigem zu festem Gallium bei gleicher Temperatur der Metallmassen, was indess von Verunreinigungen herrühren kann.

Auch in anderer Weise zeigte Gore⁴⁾ diesen Einfluss. Er verband 880 eine Tabakspfeife durch einen Heber mit einem Glase, in welchem ein Stab aus einer Legirung stand. In der Pfeife wird die Legirung geschmolzen und die Zuleitung zu derselben durch das Pfeifenrohr hergestellt. Als Elektrolyte, welche die geschmolzene und feste Legirung verbanden, diente 1 Thl. conc. HCl in 100 Wasser, 1 Thl. NaCl in 100 Wasser, concentrirte Lösung von NaCl. Beim Erwärmen wird die erhitzte Legirung langsam zunehmend positiv gegen die kalte bis zum Schmelzen und dann nimmt plötzlich die elektromotorische Kraft zu, indess ist nicht genau zu bestimmen, ob gerade während des Schmelzens. Das Umgekehrte tritt beim Erkalten ein. Dies zeigt sich bei Legirungen von 70 Gewthln. Bi mit 40 Pb, 20 Sn, 15 Cd; sowie 8 Bi, 8 Pb, 3 Sn; ebenso 10 Gewthln. Bi, 3,5 Sn, 3,2 Pb, 2 Hg und 1 Thl. Zn, 7 Hg, sowie Sn₄Hg₃ in den Lösungen, in welchen die Legirungen und Amalgame noch schmolzen.

Bei einem bei 16° festen Amalgam von 1 Gewthl. Cd und 4 Hg in schwacher NaCl-Lösung stieg der Strom beim Erwärmen, fiel aber plötzlich vor dem Schmelzen, das flüssige Amalgam wurde elektronegativ gegen das feste, dann stieg der Strom schnell bis zu einer etwas grösseren Höhe als vorher und das flüssige Amalgam wurde wieder positiv. Frisch bereitetes Amalgam zeigte die Depression stärker als wiederholt geschmolzenes. (Siehe auch im Cap. „Arbeitsleistungen des Stromes“, Bd. II.)

¹⁾ von Hansen, Arch. de Genève 24, 670, 1890; Beibl. 15, 365. — ²⁾ Vgl. Piltschikoff, Compt. rend. 109, 105, 1889; Beibl. 13, 899. — ³⁾ Raoult, Compt. rend. 68, 643, 1869. — ⁴⁾ Gore, Phil. Mag. [5] 32, 27, 1891; Beibl. 15, 655.

Bestimmungen für Amalgame von Wheatstone¹⁾ nach seiner
Methode.

881 Die Amalgame befanden sich in einem Cylinder von porösem Thon, welcher in ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß gestellt war. In das Amalgam war ein Draht gesenkt, in die Flüssigkeit ein Metallblech, welche beide mit der übrigen Leitung verbunden wurden. So ergab sich (D mit verdünnter Schwefelsäure = 100):

1. Kupfer	schwefels. Kupferoxyd .	Zinkamalgame . .	30	100
2. "	salpeters. " .	" . .	29	96,7
3. "	verdünnte Schwefelsäure	" . .	20	66,7
4. Platin	Platinchlorid	" . .	40	133,3
5. "	verdünnte Schwefelsäure	" . .	27	90
6. Zink	schwefels. Zinkoxyd . .	Kaliumamalgame .	29	96,7
7. Kupfer	" Kupferoxyd .	" .	59	196,7
8. Platin	Platinchlorid	" .	69	230
9. Bleisuperoxyd	verdünnte Schwefelsäure	Zinkamalgame . .	68	226,7
10. "	" . .	Kaliumamalgame .	98	326,7
11. Mangansuper- oxyd	" . .	Zinkamalgame . .	54	180,0
12. "	" . .	Kaliumamalgame .	84	280,0

Die Amalgame können sehr veränderliche Quantitäten Zink oder Kalium enthalten, ohne dass sich die elektromotorische Kraft ändert. Das Kaliumamalgame enthielt höchstens 2 Proc. Kalium. Die Superoxyde (-hydrate) waren auf Platinblechen niedergeschlagen, welche als negative Elektroden in Lösungen von essigsaurem Bleioxyd oder Manganchlorür gedient hatten. Bei der Berechnung auf die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette = 100 ist nach den Versuchen von J. Regnault die elektromotorische Kraft der Combination 1 der der Daniell'schen Kette gleich gesetzt.

Versuche von Gaugain, Lindeck, Pasch'en und von Crova.

882 Gaugain²⁾ findet, dass die nach der Regnault'schen Methode bestimmte elektromotorische Kraft einer Kette Zink, Zinkvitriol, Quecksilber, in welcher das Zink elektropositiv ist, etwa gleich der von 200 Thermoelementen Wismuthkupfer, deren Löthstellen die Temperaturen 0° und 100° haben, also gleich 1,12 D ist, sodann bei Zusatz sehr kleiner Mengen Zink zum Quecksilber auf Null sinkt und sich bei Zusatz grösserer Mengen umkehrt, so dass dann das Amalgam positiv ist. Die elektromotorische Kraft steigt beim Zusatz von Zink bis zu der von acht Thermoelementen (0,045 D), und sinkt wieder, wenn das Amalgam ganz fest ist, auf 6 (0,037 D)³⁾.

¹⁾ Wheatstone, Phil. Trans. 1843, S. 316; Pogg. Ann. 62, 522, 1844. —

²⁾ Gaugain, Compt. rend. 42, 430, 1856. — ³⁾ S. auch Paschen, Wied. Ann. 41, 186, 1890.

Nach Lindeck ¹⁾ genügen schon 0,035 Proc. des fremden Metalles, um die Erregung des Quecksilbers nach der positiven Seite zu verschieben, und zwar um so mehr, je positiver das erstere ist.

Die Amalgame des elektronegativen Silbers verhalten sich bei beliebigem Silbergehalt wie reines Quecksilber.

In der Kette Cadmium, schwefelsaures Cadmiumoxyd, Cadmiumamalgam ist das Cadmium stets positiv; die elektromotorische Kraft ist bei festem Cadmiumamalgam nach Gauguier (l. c.) gleich der von 5 Thermo-
elementen (0,028 *D*), und steigt bei Zusatz von Quecksilber bis zu einem Werthe über 31 (0,174 *D*), den sie bei Anwendung reinen Quecksilbers annimmt.

Analog bleibt nach Crova ²⁾ die elektromotorische Kraft *D* der Daniell'schen Kette ungeändert, wenn an Stelle des Zinks Amalgame angewendet werden, welche abwärts bis 0,8 Proc. Zink enthalten; enthalten sie nur 0,4, 0,16, 0,1 Proc. Zink, so sinkt die elektromotorische Kraft auf 0,92, 0,90, 0,77 *D*.

Versuche von Hockin und Taylor ³⁾

nach der §. 869 erwähnten Methode. Quecksilber mit irgend einem, 883
auch mit mehreren Metallen legirt, nähert sich nach diesen Versuchen, unabhängig von der Menge des Metalles, der Stellung des elektro-
positivsten Metalles, sowohl in verdünnter Schwefelsäure, wie in Zink-
vitriollösung. Aenderungen entstehen mit der Zeit, wie z. B. bei Lösungen
von Zink-Bleilegirungen in Quecksilber durch die allmähliche Auflösung
des Zinks in demselben.

Bei geringen Zinn- und Cadmiumzusätzen zu Quecksilber waren in
nahezu concentrirter Zinksulfatlösung gegen amalgamirtes Zink die
elektromotorischen Kräfte:

1 Sn und									
236 . 10 ⁵	118 . 10 ⁵	753 . 10 ⁴	472 . 10 ⁴	337 . 10 ⁴	262 . 10 ⁴	180 . 10 ⁴	4 . 10 ⁵	2 . 10 ⁵	Hg
1,179	1,080	0,655	0,399	0,228	0,214	0,214	0,134	0,124	Volts.
1 Cd und									
57 . 10 ⁵	1912 . 10 ³	977 . 10 ³	598 . 10 ³	101,4 . 10 ³	24,24 . 10 ³	1942	963		Hg
1,146	0,626	0,475	0,462	0,428	0,410	0,387	0,378		Volts.

Reines Quecksilber und Zink geben die elektromotorische Kraft 1,232,
Quecksilber und Cadmium 0,311.

In Betreff ähnlicher Versuche mit anderen Zinkgehalten und anderen
Salzen müssen wir auf die Originalarbeit verweisen.

¹⁾ Lindeck, Wied. Ann. 35, 311, 1888. — ²⁾ Crova, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 69, 458, 1863. — ³⁾ Hockin und Taylor, J. Tel. Engineers 8, 282, 1879, Beibl. 3, 751.

Bestimmungen von Oberbeck und Edler¹⁾.

884 Chemisch reines Quecksilber wurde als Kathode in verschiedenen Metalllösungen mit Amalgamen verbunden, welche 1 bis 2 Proc. ihrer Metalle enthielten. Die Amalgame sind vollkommen flüssig. Sie werden in ein U-Rohr gebracht, in dessen längeren Schenkel ein Platindraht eintaucht, dessen kürzerer in die Flüssigkeit eingesenkt ist. Ebenso wird das Quecksilber mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht. Die elektromotorische Kraft wird mittelst der Compensationsmethode bestimmt und durch Vergleichung mit einem Clarkelement auf Volts bezogen. Die Zahlen neben den Formeln bezeichnen die specifischen Gewichte.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
NaCl 1,082	1,121	0,756	0,587	0,563	0,257
KCl 1,098	1,126	0,752	0,609	0,562	0,329
ZnCl ₂ 1,104	1,025	0,757	0,647	0,527	0,258
CdCl ₂ 1,075	—	0,698	0,597	0,565	0,231
NaBr 1,105	0,982	0,630	0,542	0,448	0,215
KBr 1,090	1,010	0,641	0,567	0,462	0,228
ZnBr ₂ 1,115	0,881	0,624	0,500	0,404	0,148
CdBr ₂ 1,075	—	0,561	0,472	0,451	1,173
NaJ 1,063	0,830	0,463	0,453	0,248	0,041
KJ 1,031	0,831	0,457	0,434	0,272	0,050
ZnJ ₂ 1,112	0,675	0,476	0,345	0,236	0,033
CdJ ₂ 1,059	—	0,418	0,326	0,313	0,053
Na ₂ SO ₄ 1,116	1,361	0,935	0,873	0,801	—
K ₂ SO ₄ 1,070	1,394	0,961	0,877	0,795	—
ZnSO ₄ 1,150	1,274	0,963	0,847	0,778	—
CdSO ₄ 1,127	—	0,923	0,837	0,833	—
NaNO ₃ 1,070 (neutral)	1,328	0,887	0,821	0,736	0,462
NaNO ₃ 1,095 (neutral)	1,331	0,880	0,762	0,745	0,473
NaNO ₃ mit Säure	1,484	1,089	0,906	0,918	0,476
Zn(NO ₃) ₂ (sauer r.)	1,295	0,919	0,761	0,740	0,468
Zn(NO ₃) ₂ mit Säure	1,439	1,092	0,905	0,910	0,476
Cd(NO ₃) ₂ (sauer r.)	—	1,042	0,940	0,929	0,508
H ₂ SO ₄ 1,017	1,521	1,124	0,958	0,949	0,483
HNO ₃ 1,0095	1,509	1,111	0,942	0,907	0,483
ClH 1,0035	1,152	1,779	0,788	0,553	0,163

¹⁾ Oberbeck und Edler, Wied. Ann. 42, 209, 1891.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
Na_2CO_3	1,316	0,844	0,989	0,738	0,456
K_2CO_3	1,316	0,849	0,987	0,722	0,454
NaHO	1,378	0,804	1,063	0,975	0,516
KHO	1,375	0,812	1,079	0,984	0,484
NH_4O	1,301	0,792	0,904	0,550	0,286

Hieraus folgt, dass die Reihenfolge der Metalle in den Salzlösungen und Säuren überall dieselbe ist, in den Alkalien aber eine andere, indem, wie bekannt, Zinn und Blei namentlich gegen Cadmium stark hinaufrücken. Für die Säuren H_2SO_4 und HNO_3 sind die Kräfte am grössten und nahe gleich, für HCl kleiner, etwa wie bei den Chloriden. Für Salzlösungen folgen die Kräfte der Reihe: Sulfate, Nitrate, Carbonate (nahe gleich), Chloride, Bromide, Jodide. Durch freie Säuren steigt die Kraft erheblich. — Das Metall der Salzlösung hat auf die elektromotorischen Kräfte nur Einfluss, wenn es mit dem der Elektroden übereinstimmt. Die Kraft ist dann klein. Eine Vergleichung dieser Werthe, beziehungsweise der daraus abzuleitenden elektromotorischen Kräfte zweier Metalle in den Lösungen von Alkalisalzen mit den Bildungswärmen der Salze geben für erstere, ist Blei oder Quecksilber der positive Pol, zu kleine, ist Blei der negative Pol, zu grosse Werthe; was wahrscheinlich durch die Bildung der Grenzschichten zu erklären ist¹⁾.

Versuche von Leblanc²⁾ nach der Compensationsmethode von Ostwald.

Die Amalgame wurden in einem Gabelrohr (Fig. 227, a. f. S.) dargestellt, in dessen beide Schenkel Platindrähte eingeschmolzen waren. In dieselben wurden je 3 g Quecksilber gegossen, über welche etwa

¹⁾ Verhalten plattirter Metalle. Oberbeck (Wied. Ann. 31, 337, 1887) schlägt aus Lösungen der Sulfate von Zink, Cadmium, Kupfer auf einer zwischen zwei Platten der betreffenden Metalle gestellten Platinplatte möglichst gleichmässig dünne Schichten der Metalle nieder und verbindet die Platinplatte mit einer neutralen Platinplatte in derselben Lösung. Die elektromotorische Kraft bleibt längere Zeit constant und sinkt dann zu einer Zeit ϑ erst schnell, dann langsam ab, indem sich der Metallüberzug allmählich löst. Aus der Art des Abfalles und dem Verlauf der Stromstärke bestimmt er die Dicke der Metallschicht zur Zeit ϑ , welche bei verschiedenen zum Niederschlagen verwendeten Stromstärken und Concentrationen für dasselbe Metall wesentlich die gleiche ist, für Zink zwischen 2 und $3 \cdot 10^{-6}$ mm, Cadmium 1 und $2 \cdot 10^{-6}$ mm, Kupfer etwas unter $1 \cdot 10^{-6}$ mm. Diese Schichten sind für das Auge nicht mehr sichtbar. Er nimmt an, dass hierbei die Molecularkräfte des Platins durch die Schichten hindurch zu wirken beginnen. — Indess ist doch nicht ausgeschlossen, trotz aller Sorgfalt, dass sich die Niederschlagsschichten nicht an allen Stellen des Platins gleichmässig lösen und entblösste Stellen derselben zu Tage treten, zwischen denen und den noch bedeckten Localströme auftreten können, die den Gang der Erscheinung beeinflussen.

²⁾ Leblanc, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 467, 1890.

7 bis 8 ccm Lösung gegossen wurden, welche beide Schenkel erfüllte. Der Strom von acht Leclanchéelementen wurde so hindurchgeleitet, dass sich das Metall des Salzes im längeren Schenkel abschied, und seine Stärke wurde durch ein Voltameter gemessen. So erzeugtes Natriumamalgam und Kaliumamalgam gab variable Werthe, wegen Bildung von

Fig. 227. Hg_2Cl_2 an der Anode, daher wurde es direct dargestellt und Zinkamalgam gegenübergestellt. Die elektromotorischen Kräfte stiegen bei $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Proc. Amalgam von 1,030 zu 1,045 und 1,080, welche letzterer Werth auch den elektrolitisch erhaltenen Amalgamen nach kürzerer Zeit des Stromdurchganges entsprach. Ueberall wurden $\frac{1}{1}$ Normallösungen verwendet. Bei anderen Amalgamen treten solche Schwierig-



keiten nicht ein. Durch eine elektromagnetisch erregte Stimmgabel wurde in schneller Aufeinanderfolge der primäre Strom geöffnet und das polarisirte Element mit einem Capillarelektrometer verbunden. So ergaben sich nach fünf Minuten Dauer des Primärstromes die elektromotorischen Kräfte der gebildeten Amalgame gegen Zinkamalgam in Volts:

	Natrium	Kalium	Lithium	Magnesium	Calcium	Strontium	Baryum	Zink
beob.	—1,070	—1,095	—1,285	—1,080	—1,130	—1,105	—0,900	0,03
ber.	—1,719	—1,925	—1,968	—1,592	—1,597	—1,781	—1,805	0

Die aus den Reactionswärmen durch Multiplication mit 0,004298 berechneten Werthe (s. Bd. II) stimmen nicht mit den beobachteten. Man muss die zur Zerlegung der Amalgame in ihre Bestandtheile erforderlichen bedeutenden Wärmemengen, sowie die Trennungswärmen der Molecüle in Atome berücksichtigen.

Wurden die $\frac{1}{1}$ Normallösungen der Chloride von Ammonium und Aminbasen in gleicher Weise elektrolysiert, so ergaben sich nach fünf Minuten Dauer des Primärstromes folgende elektromotorischen Kräfte des polarisirten Quecksilbers gegen Zinkamalgam in Volts:

Ammonium	+ 1,010	Tetramethylammonium . .	+ 0,320
Methylammonium	+ 1,040	Aethylammonium	+ 1,035
Dimethylammonium	+ 1,040	Diäthylammonium	+ 0,890
Trimethylammonium	+ 0,875	Triäthylammonium	+ 0,370

Tetramethylammonium in sehr verdünnter Chloridlösung gab + 1,010. $\frac{1}{1}$ Normalchlorwasserstoffsäure in zweien durch einen Heber verbundenen Gläsern elektrolysiert, ergab die elektromotorische Kraft zwischen dem durch Wasserstoff polarisirten Quecksilber und Zinkamalgam nur gleich + 0,150. Dieser Werth ist um etwa 0,885 grösser, als der aus der Reactionswärme berechnete — 0,735, was aus der grossen Wärmemenge bei Verbrennung zweier Wasserstoffatome zu einem Molecül zu erklären wäre. Da die elektromotorischen Kräfte der Amalgame sowie des in den Ammoniumverbindungen polarisirten Quecksilbers fast alle etwa ein Volt grösser sind, als die des mit Wasserstoff polarisirten Quecksilbers, so wird hieraus geschlossen, dass die Amalgame von NH_4 und den Radicalen der zusammengesetzten Ammoniumverbindungen, mit

Ausnahme des Triäthylammoniums, wirklich existiren und nicht nur das Quecksilber durch Wasserstoff bei der Elektrolyse dieser Stoffe polarisirt wird. Diese Amalgame sind weniger beständig als die Metallamalgame, da ihre elektromotorische Kraft schneller abfällt, als die der letzteren.

Ketten mit gemischten Salzlösungen nach Speyers¹⁾.

Nach der Compensationsmethode von Ostwald mit Hülfe des 886 Capillarelektrometers. Die elektromotorische Kraft von Quecksilber gegen Zinkamalgame wird in verschiedenen Flüssigkeiten, Lösungen von HCl, HNO₃, HC₂H₃O₂, H₂SO₄, in molecularen Mengen, Gemischen von ihnen, ebenso von den entsprechenden Zinksalzen, gemischt mit der einen oder anderen Säure, untersucht. Die Resultate sind die folgenden: Die elektro-

¹⁾ C. L. Speyers, Amer. Chem. Journ. 12, Nr. 4, 1890; Chem. News 61, 293; 62, 5, 1890; Beibl. 14, 814). Die Versuche von Blochmann an Ketten mit zwei Flüssigkeiten (s. w. u.) sind nicht berücksichtigt. — In den erwähnten Lösungen und ihren Mischungen wächst nach Speyers (Amer. Chem. Journ. 13; Beibl. 16, 220) die elektromotorische Kraft vom Kupferamalgame mit darauf schwimmendem Kupfer gegen reines Quecksilber schwach mit der Verdünnung, indess doch z. B. von $\frac{1}{2}$ Aeq. auf 1 Liter bis zu $\frac{1}{512}$ Aeq. bei $\frac{1}{2}$ CuAc₂ + HCl um 43 Proc. In Chlorwasserstoff sind die Kräfte kleiner als in den anderen Säuren; auch in den Mischungen mit dieser Säure sind sie die gleichen oder kleiner. Bei den anderen Säuren sind sie nahe gleich. Kupfer an Stelle von Wasserstoff in den Säuren vermindert die Kraft bedeutend. In Mischungen zweier Salze von verschiedenen Metall- und Säureradicalen ist die Kraft nur wenig grösser, als in der Lösung mit dem geringeren Werthe. Die Kraft in $\frac{1}{2}$ CuR + HR' ist wesentlich die gleiche, wie in $\frac{1}{2}$ CuR' + HR. Die Unterschiede in concentrirten Lösungen schwinden mit der Verdünnung.

Bei metallischem Eisen wächst die elektromotorische Kraft mit der Verdünnung, ausser in den Lösungen von reinem Eisenoxydul und Zinksalzen. In Eisenoxydulacetat sinkt sie bis zu der 10fachen Verdünnung langsam, dann plötzlich um 140 bis 240 Millivolt. In Salzsäure ist die elektromotorische Kraft kleiner, als in anderen Säuren. Für Mischungen gilt das beim Kupfer gesagte. Ersatz des Wasserstoffs der Säuren durch das Eisen des Eisenoxyds hebt die elektromotorische Kraft. In Mischungen von zwei Salzen mit verschiedenen Metall- und Säureradicalen ergeben sich keine einfachen Verhältnisse. Die elektromotorische Kraft in $\frac{1}{3}$ FeR₃ + HR' ist nicht immer gleich der von $\frac{1}{3}$ FeR'₃ + HR, namentlich bei Mischung des salpetersauren oder schwefelsauren und essigsauren Eisenoxyds mit den betreffenden Säuren (doch wohl nur, wenn nach der Mischung zu kurze Zeit vergangen ist).

In Eisenoxydulsalzlösungen vermehrt sich die elektromotorische Kraft gegenüber der in den Säuren. Sie ist in chlorhaltigen Lösungen am kleinsten, mit Ausnahme des essigsauren Eisenoxyduls. Für $\frac{1}{2}$ FeR + HR' ist sie gleich der in $\frac{1}{2}$ FeR' + HR, wenn R Chlor ist, sonst ist die Uebereinstimmung ungenügend. Bei Zinn steigt die Kraft meist mit der Verdünnung, nur in Salpetersäure und Essigsäure sinkt sie, in letzterer sehr schwach. In Zinnchlorür für sich und mit Säuren sinkt sie bis zu 5- bis 9facher Verdünnung und steigt dann, entgegen dem Verhalten im essigsauren Eisenoxydul. Es bilden sich wohl Zinnoxysalze. In Chlorwasserstoffsäure ist die elektromotorische Kraft weit kleiner als in den anderen Säuren; in Mischungen ersterer mit letzteren ist sie denen in ersterer gleich. In Zinnoxysalzen ändert sie sich kaum, in Zinnoxysalzen sinkt sie sehr stark. In Mischungen von Salzen ist sie durch den Bestandtheil mit geringerer Kraft bestimmt.

motorische Kraft wächst mit der Verdünnung, wenn auch bei HNO_3 , $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, H_2SO_4 sehr wenig. HCl zeigt eine viel geringere elektromotorische Kraft. Die elektromotorische Kraft einer Mischung gleicher Äquivalente einer Säure und HCl ist nicht das Mittel, sondern nur wenig grösser, als die von HCl . Die elektromotorischen Kräfte von HNO_3 , $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und H_2SO_4 sind so nahe gleich, dass aus dem Verhalten ihrer Mischungen kein Schluss gezogen werden kann.

Die elektromotorischen Kräfte der Zinksalze sind für Cl 37, NO_3 59, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 166, SO_4 129 Millivolts bei Lösungen von $\frac{1}{8}$ Aeq. Mit der Verdünnung nähern sich die elektromotorischen Kräfte der von ZnCl_2 , welche die geringste elektromotorische Kraft hat. Die der anderen Salze sind nahe gleich, nur die des Nitrats ist etwas höher. Die elektromotorische Kraft von concentrirten Mischungen von Zinksalzlösungen ist nicht das Mittel, sondern nur wenig grösser als die kleinere. Zinkacetatsulfatmischungen machen vielleicht eine Ausnahme. Mischungen von Salzen verschiedener Metalle mit gleichem Säureradical haben eine elektromotorische Kraft, die sich dem niederen Werth nähert, Mischungen von Salzen mit Säuren eine solche, die der des Salzes mit kleinerer Kraft nahe kommt. Die elektromotorische Kraft $\frac{1}{2} \text{ZnR} + \text{HR}'$ ist gleich der von $\frac{1}{2} \text{ZnR}' + \text{HR}$, indess stimmt dies für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und H_2SO_4 nicht.

Die Versuche sind insofern complicirt, als die Mischungen der Salzlösungen beide Elektroden beeinflussen. Reinere Resultate geben die Versuche von Blochmann (s. w. u.).

Untersuchungen von Gore.

887 Sehr ausgedehnte Versuchsreihen hat Gore ausgeführt, um zu untersuchen, wie viel Chlor, Brom, Jod, HCl , HBr , HJ , Lösungen von verschiedenen Stoffen u. s. f. zu der Flüssigkeit einer Kette Platin und Zink, Cadmium, Magnesium, Aluminium, also zum Wasser oder verdünnter Chlorwasserstoffsäure zugesetzt werden muss, um am Galvanometer eine Aenderung des Ausschlages zu erhalten. Auch wurden zwei gleiche Ketten einander entgegengesetzt in einen das Galvanometer enthaltenden Kreis eingefügt und der Flüssigkeit der einen so viel von jenen Substanzen zugesetzt, bis ein Ausschlag sichtbar wird. („Volta'sche Wage“ nach Gore.)

Auch werden Gemische benutzt, auch die Concentration der Lösung nur an der einen Elektrode verändert und die Temperatur an der einen oder beiden Elektroden gesteigert und das Aufsteigen der Wirkung bei Zusatz steigender Mengen zur Flüssigkeit des Elementes studirt. Als solche wird Wasser, auch irgend eine verdünnte Salzlösung genommen und ihr werden andere Salze zugesetzt. Es ergab sich im Allgemeinen, dass die Maximalerniedrigung der elektromotorischen Kraft erfolgte, wenn die Salze in äquivalenten Verhältnissen gemischt werden, so bei:

$\text{KCl} + \text{NaCl}$, $\text{KCl} + \text{KClO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + (\text{KClO}_3 + \text{KCl})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$,
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{KCl}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KNO}_3$, $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 3\text{NaCl}$,
 $8\text{K}_2\text{SO}_3 + 4\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{KCl}$,
 endlich eine Maximalerhöhung bei $\text{LiCl} + 3\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ¹⁾.

Ähnlich zeigt sich bei Cadmium-Platinketten bei zunehmenden Salzgehalt zuerst eine bedeutende, dann eine allmählich geringere Zunahme der elektromotorischen Kraft ²⁾.

Ferner wurden hierbei Lösungen von HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , NaCl , Na_2CO_3 verdünnt, bis das Galvanometer gerade einen Ausschlag gab ³⁾.

Bei anderen Versuchen ⁴⁾ wird eine Anzahl von Elementen: unamalgamirtes Zink, Platin, Wasser oder Lösungen von verschiedenen Stoffen, durch Compensation mit einer Thermosäule mittelst eines astatischen Galvanometers auf ihre elektromotorische Kraft untersucht. Um dieselbe zu ändern, sind zum mindesten Zusätze zum Wasser erforderlich, von KJO_3 1 Thl. zu 443 und 494, KBrO_3 1 Thl. zu 344 und 384, KClO_3 1 Thl. zu 221 und 258, KJ 1 Thl. zu 15 500 und 17 222, KBr 1 Thl. zu 66 428 bis 67 391, KCl 1 Thl. zu 695 067 und 1 390 134 Thln. Wasser, HCl 1 Thl. zu 9 300 000 bis 9 388 185, Br 1 Thl. zu 77 500 000 bis 84 545 000, J 1 Thl. zu 3 100 000 und 3 521 970, Cl 1 Thl. zu 1 264 000 000 und 1 300 000 000 Thln. Wasser. Die erforderliche Menge ist also bei den Sauerstoffsalzen am grössten, kleiner bei den Haloidsalzen, noch kleiner bei den Halogenen. Für Ketten: Platin-Magnesium-Wasser sind diese Verdünnungen 1 Thl. KCl in 3875 und 4650, KClO_3 in 4650 bis 5266, HCl in 516 666 bis 664 285, Cl in 15 656 500 000 bis 19 565 210 000 Thln. Wasser. Bei weiterem Zusatze ändert sich die elektromotorische Kraft mehr oder weniger unregelmässig, je nach der Substanz. Bei dem geringsten Zusatz einer anderen Substanz ändert sich der Verlauf der Curve.

Gore ⁵⁾ bestimmt mittelst der „Volta'schen Wage“ die elektromotorischen Kräfte von Zink-Platin-Elementen mit verschiedenen wässrigen Lösungen, z. B. mit Lösung von 4 HCl mit 5 bzw. 4 Cl , 5 HCl mit 4 Cl u. s. f. und findet bei bestimmten Gehalten, z. B. hier bei 4 HCl mit 4 Cl ein Minimum der elektromotorischen Kraft, welches der chemischen Aequivalenz der Bestandtheile entsprechen soll. So werden alle möglichen Mischungen von Lösungen von zwei Säuren und Salzen untersucht.

Gore will hieraus schliessen, dass alle chemischen Substanzen unabhängig von ihrer Natur in Lösungen sich mit einander verbinden. Er giebt dann die mittleren Energien der von ihm verwendeten

¹⁾ Gore, Proc. Roy. Soc. London 44, 151, 294, 296, 300, 338; Chem. News 57, 184, 1888; Beibl. 12, 680; Chem. News 58, 64, 1888; Beibl. 12, 805, 870; Phil. Mag. [5] 27, 353, 1889; Proc. Roy. Soc. London 45, 265; Beibl. 13, 529. — ²⁾ Gore, Phil. Mag. [5] 30, 483, 1890; Beibl. 15, 117. — ³⁾ Gore, Proc. Roy. Soc. London 46, 87, 1889; Beibl. 13, 712. — ⁴⁾ Gore, Chem. News 57, 254; 58, 1, 15; Proc. Roy. Soc. 44, 296; Beibl. 12, 681. — ⁵⁾ Gore, Chem. News 61, 172, 1890; Beibl. 14, 637.

Körper an, so von $\text{Cl} = 1,282 \cdot 10^6$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 7,156$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = -14,795$ u. s. f.¹⁾.

Auch werden mit der „chemischen Wage“ Aenderungen der elektromotorischen Kraft verfolgt, wenn z. B. Belichtung allmählich Chlorwasser verändert.

Bei diesen Versuchen hängt die beobachtete Grenze der noch wirksamen Substanzen von der Empfindlichkeit des benutzten Galvanometers ab, auch hat die sofort eintretende Polarisierung, welche nicht immer durch die zugesetzten Gase verhindert wird, einen wesentlichen Einfluss auf die Resultate.

Elektromotorische Kräfte von Ketten mit schlechten Leitern. Versuche von Hoorweg²⁾.

888 Hoorweg senkte in die in einem Porcellantiegel geschmolzenen Substanzen zwei etwa auf $\frac{1}{3}$ mm Abstand erhaltene Metallplatten ein. Nachdem die Temperatur constant geworden war, wurden die Platten durch eine Wippe mit einem Galvanometer und einem Elektrometer verbunden und aus den Ausschlägen die Stromintensität I und die elektromotorische Kraft E in Volts ($0,975 D$) beobachtet und der Widerstand R in Megohms ($403 \cdot 10^6 \text{ Q.-E.}$) berechnet. So ergaben sich folgende Werthe, wobei das erstgenannte Metall das elektropositive ist, der Strom also von demselben durch die Flüssigkeit zum anderen geht.

Zink, Kupfer in	Temp.		E		I		R	
Stearinsäure .	163	fest	0,855	—	17	0	1	—
Paraffin . . .	165	50	0,36	0,17	0,02	0,002	18	85
Wallrath . . .	140	47	0,783	0,55	0,123	0,025	6,4	22
Rüböl	130	45	0,866	0,746	0,54	0,02	1,6	73,3
Schellack . . .	150	70	0,66	0,39	0,3	0,016	2,2	24,4
Wachs	150	52	0,55	0,034	0,18	0,004	3	8,5
Schwefel ³⁾ . .	145	35	0,073	0,073	0,002	0,0015	36,5	48

Zink, Kupfer in	Temp.	E	I	R
Kreide ⁴⁾	22°	0,113	0,053	2,1
Geschmolzenes Chlorblei ⁵⁾	20	0,55	5,5	0,1
Festes Zinksulfat ⁶⁾	20	0,7	7,000	0,1
Festes Zinksulfat ⁷⁾ }	20	0,82	1,62	0,5
Festes Kupfersulfat }				
Coaskkohle	—	0,002 schwach	—	—

¹⁾ Gore glaubt gefunden zu haben, wenn er in dem einen Element der Volta'schen Wage in stark verdünnter Lösung $2 \text{ NaNO}_3 + 1 \text{ H}_2\text{SO}_4$ und in dem anderen $1 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ HNO}_3$ zusammenbringt, dass ein Strom beobachtet werden kann. Dieses Resultat ist sehr unwahrscheinlich, da in beiden Lösungen die endliche Constitution die gleiche ist. Auch hat es sich, wie zu erwarten, anderweitig nicht bestätigt (G. W.). Phil. Mag. [5] 28, 289, 1889; Beibl. 13, 958. —

²⁾ Hoorweg, Wied. Ann. 11, 133, 1880. — ³⁾ Strom schnell abnehmend. —

⁴⁾ Ziemlich constant. — ⁵⁾ Schnell abnehmend. — ⁶⁾ Abnehmend. — ⁷⁾ Sehr constant.

Gehören die Körper der Spannungsreihe an, so muss die Potentialdifferenz E der von Kupfer und Zink $0,8 D = 0,780$ Volts gleich sein. Dies ist in der That beim Schwefel nahezu der Fall; jedenfalls auch bei der Kohle, wo nur eine statische Anordnung, in Ermangelung jeglichen chemischen Processes aber kein dauernder Strom der Elektrizität eintreten kann. Bei allen anderen Combinationen können einmal entweder elektrolytische Phänomene auftreten, so bei Stearinsäure, Kreide, Chlorblei, Zink- und Kupfersulfat, welche letztere überdies wasserhaltig sind, um so mehr, als viele der erwähnten Stoffe sich bei 150° schon zersetzen und kaum absolut rein zu erhalten sind, bei den flüssigen auch Convectionsströme, indem die Contactelektrizität sich weiter in die Flüssigkeit verbreitet und nun strömende Flüssigkeitstheilchen Elektrizität von einem Metall zum anderen mechanisch überführen.

Bestimmungen von Righi.

Wird eine Zink- und eine Platinplatte in Petroleum, Terpentinöl, 889 Stearin, geschmolzenen Schellack, Olivenöl, Benzol eingesenkt, so zeigen sie nach Righi¹⁾ nicht nur an einem Elektrometer Ladungen, sondern auch bei Verbindung mit einem Galvanometer Ströme. Die Ladungen nehmen mit abnehmender Oberfläche und zunehmender Entfernung voneinander ab. Letzteres kann von der Abnahme der Convection der geladenen Flüssigkeitstheile von der einen zur anderen Elektrode bedingt sein.

Nach Righi²⁾ wäre es möglich, dass sich diese Elemente wie gewöhnliche Ketten verhielten, deren Pole durch eine Zweigleitung von constantem Widerstand verbunden wäre. Dies könnte die Folge der Anwesenheit eines dritten, nicht bemerkten, mit der Flüssigkeit und der einen Platte in Verbindung stehenden Leiters sein. Auch könnten die Platten unvollkommen isolirt sein. Deshalb wurden zwei gleiche Elemente, bestehend aus Gläsern von 6 cm Durchmesser, deren Boden mit festliegenden, gut abgeschmirgelten Kupferplatten bedeckt war, auf Kupferplatten gesetzt, mit denen die oberen Kupferplatten durch lackirte Messingstäbe verbunden waren. Hierdurch waren die Wirkungen etwaiger Nebenleitungen durch Feuchtigkeit, auf der Oberfläche der Gläser eliminirt. Ueber den Kupferplatten verschoben sich in verticaler Richtung ihnen parallel Zinkplatten, welche ausserhalb der Flüssigkeit durch einen dünnen Draht mit einander verbunden waren. Die Elemente waren mit Petroleum, Terpentinöl, Benzol, Olivenöl gefüllt und befanden sich mit den erforderlichen Commutatoren in einem Glaskasten in getrockneter Luft. Die Ladung der Elemente wurde durch Verbindung mit dem einen Quadrantenpaar eines Mascart'-

¹⁾ A. Righi, N. Cimento 14, 131, 1876; Accad. di Modena [3] 2, 1876. —

²⁾ A. Righi, Mem. di Bologna [4] 8, 749, 1888; Beibl. 12, 377.

schen Elektrometers, dessen anderes Paar zur Erde abgeleitet und dessen Nadel geladen war, mit der elektromotorischen Kraft eines Clarkelementes verglichen. Wurden die Kupferplatten mit dem Elektrometer verbunden, die Zinkplatten abgeleitet, so ergab sich nach einigen Stunden bei Vermehrung des Abstandes desjenigen Plattenpaares, welches nach der Seite des Elektrometers hin liegt, eine Umkehrung der Ladung, wobei im Allgemeinen die Ladung der Kupferplatte des Elementes, dessen Platten einander näher waren (1 mm) als die des anderen (1 cm) positiv war (etwa 4 Scaléntheile, 0,05 Volts); war aber der erstere Abstand auf 5 cm erhöht, so war der negative Ausschlag etwa ebenso gross. Wurden die Zinkplatten mit dem Elektrometer verbunden, die Kupferplatten abgeleitet, so waren die Ladungen entgegengesetzt. Der Versuch wurde in der Weise abgeändert, dass auf der einen Seite in ein Glasgefäss mit der Flüssigkeit in gleicher Höhe zwei Zinkplatten und an einem Ebonitstab eine Kupferplatte eingesenkt war, welche unter die eine oder andere Zinkplatte gedreht werden konnte. Hierbei war die elektromotorische Kraft zwischen den Zinkplatten für sich, deren eine zur Erde abgeleitet, deren andere mit dem Elektrometer verbunden war, gleich Null. Wurde aber die Kupferplatte der einen Zinkplatte genähert, so zeigte sich, wie früher, eine Potentialdifferenz. Eine mangelhafte Isolation des die Kupferplatte tragenden Stabes konnte nicht in Betracht kommen. Platten von anderen Metallen, Zinn, Wismuth, Aluminium, vergoldetem Kupfer, Platin, verhielten sich ähnlich. Wenn das der einen der beiden gleichen Scheiben genäherte Metall weniger positiv ist als Zink, so erscheint die betreffende Zinkplatte positiver als vorher.

Mittelst einer Compensationsmethode, welche so verändert ist, dass sie ungeachtet der durch unvollkommene Isolation hervorgerufenen Nebenleitungen exacte Resultate liefert, ergeben sich für ein Element, bestehend aus einem parallelepipedischen Glastrog voll Petroleum, in welches eine Kupfer- und eine Zinkplatte etwa 7 cm tief eingesenkt sind, die elektromotorischen Kräfte E in Volts bei einem Abstände a der Platten:

a	1	2	5	10	20 mm
E	0,797	0,787	0,771	0,757	0,747

Bei Olivenöl sind die Wirkungen ebenfalls bedeutend, aber nicht regelmässig, bei Terpentingöl und Benzol schwach, bei Vaselineöl unmerklich. — Weitere Versuche, bei denen namentlich auf absolute Reinheit der verwendeten Substanzen und die Abwesenheit aller leitenden Verunreinigungen zu achten wäre, sind sehr wünschenswerth.

d) Potentialdifferenz zwischen Elektrolyten.

Die von Nobili beobachtete Potentialdifferenz an den Enden einer Reihe von mit einander verbundenen zersetzbaren Flüssigkeiten haben wir schon §. 279, S. 243 erwähnt.

Ausführlichere Versuche über die Stromesrichtung sind von Fechner¹⁾ nach der §. 280 beschriebenen Methode angestellt. Er füllte

Fig. 228.

gewöhnlich die Gläser *a* und *b*, Fig. 228, mit derselben Flüssigkeit und verband sie durch Platinplatten mit dem Galvanometer. Zuerst wurden *a* und *b* direct durch einen mit derselben Flüssigkeit gefüllten Heber verbunden, bis die im Galvanometer durch die etwaigen Ungleichheiten der beiden

Platinplatten erzeugten Ströme verschwunden waren. Sodann wurde der Heber entfernt und die Gläser *a* und *A*, *A* und *B*, *B* und *b* durch die Heber 1, 2, 3 verbunden, welche an ihren Enden enge, capillare Oeffnungen hatten. Die Heber 1 und 3 enthielten dieselbe Lösung wie die Gläser *a* und *b*, in denen vor dem Einsenken der Heber die Lösungen höher standen, als in *A* und *B*, damit nicht die Lösungen in letzteren zu den Platinplatten in *a* und *b* gelangen konnten.

Wurde Heber 2 mit einer der beiden Lösungen in *A* oder *B* gefüllt und zwischen *A* und *B* eingesenkt, so entstand ein Strom in der durch den Pfeil angegebenen Richtung.

Die Reihenfolge der Körper ist im Allgemeinen nach der abnehmenden Stärke des Stromes festgestellt.

In <i>a</i> und <i>b</i> :	In <i>A</i> :	In <i>B</i> :
Brunnenwasser	NaCl, NH ₄ Cl, KOH, KCl K ₂ S, (NH ₄) ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , ZnSO ₄ , FeSO ₄ , CuSO ₄ , KNO ₃ , Na ₂ SO ₄	HNO ₃ (auch HCl und H ₂ SO ₄)
"	HNO ₃ (HCl)	H ₂ SO ₄
"	NaCl, KCl, NH ₄ Cl, KNO ₃ , ZnSO ₄ , CuSO ₄	K ₂ SO ₄
"	NaCl, NH ₄ Cl, CuSO ₄	Na ₂ SO ₄
"	Na ₂ SO ₄	HCl (verd.)
"	NaCl, KCl	NH ₄ Cl
"	NH ₄ Cl	K ₂ CO ₃ , K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , KNO ₃
"	NaCl	CuSO ₄
"	CuSO ₄	HCl, K ₂ SO ₄ , Alaun
"	NaCl	HNO ₃ , HCl verd., K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , NH ₄ Cl, CuSO ₄

¹⁾ Fechner, Pogg. Ann. 48, 1 u. 225, 1839.

In <i>a</i> und <i>b</i> :	In <i>A</i> :	In <i>B</i> :
HNO ₃	Wasser, Na ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ (1/8), H ₂ SO ₄ conc.	KNO ₃
"	KNO ₃	NaCl, KOH, K ₂ S
NaCl	HNO ₃ , K ₂ S, Kfcy, KNO ₃ , CuSO ₄	Na ₂ SO ₄
"	Na ₂ SO ₄	KOH, Wasser
"	HNO ₃	ZnSO ₄ , KNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ , KOH
"	HCl, Na ₂ SO ₄	KOH
"	KOH	KNO ₃
"	K ₂ S(Na ₂ S)	Na ₂ SO ₄ , ZnSO ₄
"	CuSO ₄	K ₂ S(Na ₂ S)
KNO ₃	NaCl	HNO ₃ , ZnSO ₄
"	HNO ₃	conc. u. verd. H ₂ SO ₄ , Wasser
"	verd. H ₂ SO ₄	KOH
"	Na ₂ SO ₄ , Brunnenwasser	KOH
"	KOH	HNO ₃ , K ₂ S, NaCl
"	Na ₂ SO ₄ , K ₂ S	HNO ₃
"	AgNO ₃	K ₂ S
"	Kfcy, HNO ₃	CuSO ₄
"	CuSO ₄	K ₂ S(Na ₂ S)

Wird der Heber zwischen *A* und *B* mit derselben Flüssigkeit gefüllt, welche auch die Gläser *a* und *b* enthalten, so kann selbstverständlich kein Strom entstehen, da die Flüssigkeiten in *A* und *B* beiderseits mit gleichen Flüssigkeiten in Berührung sind.

Bemerkenswerth ist in den vorstehenden Reihen, dass die Richtung des Stromes nicht immer durch den Contact derjenigen Stoffe bedingt ist, welche direct die stärkste chemische Wirkung auf einander ausüben. So geht z. B. der Strom von Kali zur Salpetersäure, wenn beide zwischen Salpeter, umgekehrt, wenn beide zwischen Kochsalzlösung geschaltet sind. Man kann deshalb nicht annehmen, wie es früher geschah, dass der Sitz der elektromotorischen Kraft allein die Contactstelle der Säure und des Alkalis sei, da die beiden Stoffe besonders stark chemisch auf einander wirkten (s. im 2. Bande die Theorie der Elektricitätserregung in der Kette). Allgemeine Resultate ergeben sich aus den angeführten Reihen nicht, da man stets die Summe aus drei, oder bei Bildung eines Zwischenproductes zwischen den einander berührenden Stoffen, aus mehreren elektromotorischen Kräften beobachtet.

Die Ströme werden bei diesen Versuchen meist in kurzer Zeit sehr schwach, in Folge der galvanischen Zersetzung der Lösungen in *a* und *b*, wodurch sich auf den Platinplatten entgegengesetzt elektromotorische polarisirende Substanzen abscheiden.

891 Auch die trockenen Säulen gehören hierher, welche Kämtz¹⁾ aus Papierscheiben gebaut hat, die abwechselnd mit zwei verschiedenen

¹⁾ Kämtz, Schweigg. Journ. 56, 1; vergl. auch Lagarve, Gilb. Ann. 4, 230, 1803.

Substanzen, *A* und *B*, bestrichen waren und die mit ihren Papierseiten zusammengelegt so aufgebaut wurden, dass die mit *A* bekleideten Flächen alle nach der einen, die mit *B* nach der entgegengesetzten Seite hin gerichtet waren. In diesen Säulen fand Kämtz z. B. Natron elektro-positiv gegen Hammeltalg, Hefe positiv gegen Rohrzucker, Kochsalz, Milchzucker, Gummi gegen Salep, Traganth, Bärlappsamen, Eiweiss gegen Gummi und Ochsenblut, Leinöl gegen Zucker und Wachs u. s. f.

Ausser bei verschieden verdünnten Lösungen, welche a priori der 892 Spannungsreihe folgen (vergl. §. 281), stehen auch andere zersetzbare Flüssigkeiten in derselben Beziehung unter einander.

So hat Wild¹⁾ die elektromotorische Kraft zwischen Flüssigkeiten folgendermaassen beobachtet: Er setzte in den Boden eines Holzkästchens,

Fig. 229.

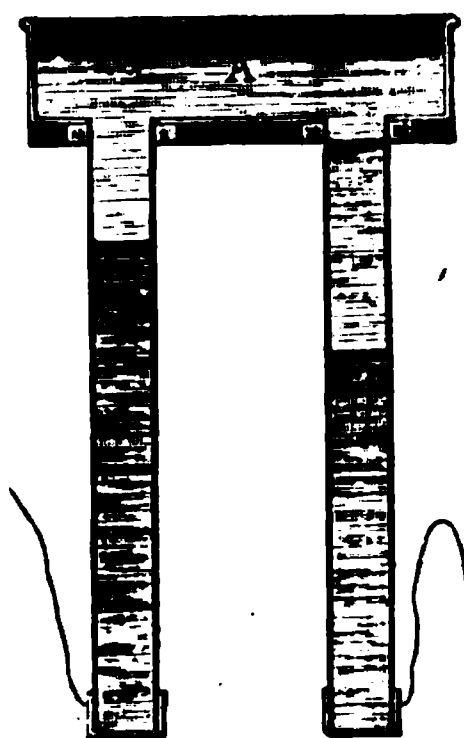
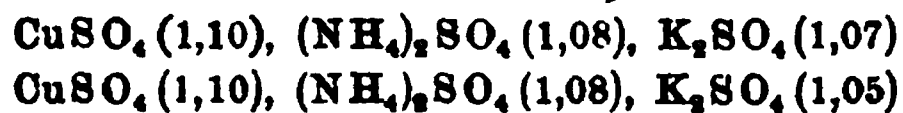


Fig. 229, zwei unten durch gleichartige Metallkapseln geschlossene Glasröhren ein; beide Kapseln waren mit den Enden des Drahtes eines Galvanometers mit 20000 Windungen verbunden; in den Röhren wurden, wie in beistehender Figur, die Flüssigkeiten über einander geschichtet.

Wurden die unteren Enden der Röhren mit einer bestimmten Salzlösung, z. B. Kupfervitriollösung (*K*), gefüllt, und dann in den einen Schenkel eine zweite Salzlösung (*S*, z. B. von Zinkvitriol) so gegossen, dass sie sich mit jener nicht mischte, endlich aber in den Kasten eine dritte (*A*, z. B. von schwefelsaurer Magnesia) mit derselben Vorsicht gefüllt, so ergab die Abwesenheit jedes Stromes, dass die Flüssigkeiten dem Gesetze der Spannungsreihe gehorchen. Im entgegengesetzten Falle gehorchen sie demselben nicht.

In dieser Weise folgen der Spannungsreihe:

Die neutralen schwefelsauren Salze, welche nach der Formel $R'SO_4$ bez. $R'SO_4$ zusammengesetzt sind, ebenso die Mischungen dieser Salze und verschieden concentrirte Lösungen derselben, mit Ausnahme des schwefelsauren Ammons, da die Combinationen



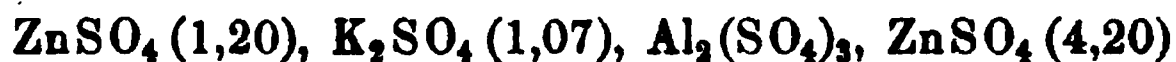
einen Strom durch die Lösungen in der Richtung des Pfeiles geben. (Die Zahlen in Klammern bezeichnen ihre specifischen Gewichte.) Der Grund liegt wohl nicht allein direct in der Zusammengesetztheit des Radicals Ammonium, sondern hängt vielleicht auch damit zusammen, dass Ammoniak mit den Kupfersalzen in der Lösung die durch ihre dunkel-

¹⁾ Wild, Pogg. Ann. 103, 353, 1858.

blaue Färbung erkennbaren chemischen Verbindungen liefert, was auf besondere Beziehungen hindeutet, die indess vorläufig noch unklar sind.

2) Die Haloidsalze: Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, folgen dem Spannungsgesetze wohl aus demselben Grunde.

3) Dagegen gehören zur Spannungsreihe der schwefelsauren Salze nicht die schwefelsauren Salze nach der Formel $2R_2(SO_4)_3$, indem die Combination



einen Strom giebt.

4) Auch die Säuren gehorchen im Allgemeinen nicht dem Spannungsgesetze, ebenso die Salze mit gleicher Basis, aber ungleicher Säure. So ergaben sich bei folgenden Combinationen Ströme:

$ZnSO_4(1,20),$	$H_2SO_4(1,05),$	$CuSO_4(1,10)$
$ZnSO_4(1,20),$	$CuSO_4(1,10),$	H_2O
$CuSO_4(1,10),$	$KNO_3(1,07),$	$HNO_3(1,05)$
$H_2SO_4(1,08),$	$HCl(1,07),$	$HNO_3(1,05)$
$K_2SO_4(1,07),$	$KNO_3(1,04),$	$KCl(1,05)$
$K_2SO_4(1,07),$	$KClO_3(1,02),$	$K_2CrO_4(1,04)$
$KNO_3(1,07),$	$KClO_3(1,02),$	$KJ(1,05)$

5) Verschieden concentrirte Lösungen geben gleichfalls verschiedene elektromotorische Erregungen. Die elektromotorische Kraft der ersten der soeben aufgezählten Combinationen wird z. B. schwächer, wenn die Zinkvitriollösung nur das specifische Gewicht 1,12 hat.

893 Diese Versuche sind von L. Schmidt¹⁾ unter Anwendung eines ganz ähnlichen Apparates weiter ausgeführt worden. Er fand:

Ausser den schwefelsauren Salzen gehorchen die neutralen salpetersauren Salze von Cu, Sr, Na, K, Mg, Co, Pb, Ba, Cu, Ag, Zn, sowie die chlorwasserstoffsäuren Salze von Ba, Cu, Ca, Mg, Fe, Na, K, Hg, Zn, Sr unter einander dem Gesetze der Spannungsreihe. — Dasselbe Gesetz gilt auch für unlösliche Salze, wie $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, Hg_2SO_4 , und für $PbCl_2$, $SnCl_2$.

Zur Untersuchung letzterer Salze wurden zwei Glasröhren mit Metallstempeln versehen, welche als Elektroden dienten. Auf dieselben wurde ein Blatt Fliesspapier gelegt und das gepulverte, mit Wasser zu Brei angerührte Salz hinaufgebracht und angepresst. Die Röhren wurden unter Zwischenlegung eines Blattes Fliesspapier mit ihren freien Enden an einander gebracht, die Pulver durch die mittelst Mikrometerschrauben bewegten Stempel gegen einander gedrückt und der constante Ausschlag des mit denselben verbundenen Galvanometers bestimmt. Dann wurden die Röhren getrennt, die Pulver in ihnen zurückgeschoben und zwei andere feuchte Salzpulver auf sie hinaufgebracht; nun wurden die Röhren wieder an einander gelegt und nach dem Zusammenpressen der Aus-

¹⁾ L. Schmidt in Halle, Pogg. Ann. 109, 106, 1860.

schlag des Galvanometers beobachtet. Salze, die durch Wasser zersetzt wurden, wurden trocken verwendet und auf die Stempel Scheiben von Gyps oder Kupferchlorid gebracht.

Die Spannungsreihe der Salze versuchte Schmidt in der Weise zu bestimmen, dass er erst den Apparat von Wild ganz mit einer Salzlösung *A* füllte und den durch die Ungleichheit der Elektroden bedingten Ausschlag des mit denselben verbundenen Galvanometers maass. Dann wurde die Lösung bis auf eine Höhe von 5 mm von den Elektroden entfernt; auf die zurückbleibende Lösung wurden die zu vergleichenden Salzlösungen *B* und *C* gegossen. Wurden diese direct verbunden, so entstand, wenn sie zu einer Spannungsreihe gehörten, kein Strom. Wurden sie aber durch eine über sie gegossene Schicht von Säure *S* verbunden, so entstand ein Strom, dessen Richtung und Grösse nach Schmidt die elektromotorische Kraft zwischen *B* und *C* bezeichnen soll. Hiernach sollen die Salzlösungen alle dieselbe Spannungsreihe wie ihre Metallradicale besitzen, deren Reihenfolge folgende wäre: Mn, Na, Zn, Sn, Mg, Ca, K, Pb, Fe, Cu, Sr, Ba, Ag, Hg und Co.

Indess ist die erhaltene elektromotorische Kraft bei diesen Versuchen: $A | B + B | S + S | C + C | A$; wenn $A | B + B | C + C | A = 0$, so ist sie gleich $B | S + S | C + C | B$ und nicht allein $C | B$.

Bestimmungen von R. Kohlrausch.

Die ersten quantitativen Messungen über die Potentialdifferenz 894 zwischen zwei Elektrolyten rühren von R. Kohlrausch¹⁾ her.

Eine Glasplatte wurde durch Seidenschnüre, die an ihrem Rande befestigt waren, horizontal schwebend erhalten. Auf ihre Unterseite war ein mit Kalilauge befeuchtetes Löschpapier geklebt. Eine zweite, an Seidenschnüren horizontal hängende Glasplatte war oben mit einem mit Salpetersäure befeuchteten Löschblatt beklebt und konnte auf die untere Platte, von der sie durch drei Lackpunkte getrennt erhalten wurde, durch geeignete Vorrichtungen herabgelassen werden. Die Löschblätter wurden durch Bindfäden oder Drähte verbunden, die in einen isolirten Kork eingeklemmt waren. Nach dem Abheben der beiden Glasplatten von einander wurde die Ladung der oberen an einem Kohlrausch-Dellmann'schen Elektrometer geprüft.

Man erhielt folgende Ladungen der Salpetersäure:

Verbindung durch	Ladung der Salpetersäure
Faden mit Wasser getränkt	0
Faden mit Kalilauge getränkt	+ 0,78
Faden mit Wasser, am Ende zur Salpetersäure mit Kalilauge getränkt	+ 0,78
Platindraht	— 3,17
Kupferdraht	— 2,4
Zinkdraht	— 2,0.

¹⁾ R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 79, 200, 1850.

Es ist ersichtlich, dass in den vorliegenden speciellen Fällen die Contactwirkung der Metalle mit den Flüssigkeiten viel bedeutender ist, als die der letzteren unter einander.

Bestimmungen von Bichat und Blondlot.

895 Um die Potentialdifferenz zwischen zwei einander berührenden Flüssigkeiten zu messen, wenden Bichat und Blondlot¹⁾ folgendes Verfahren an:

Zwei Gläser I und II enthalten dieselbe Flüssigkeit F_1 und Platin-elektroden, welche mit den abwechselnden Quadranten eines Mascart'schen Elektrometers verbunden sind. Sie communiciren durch einen Heber mit der gleichen Flüssigkeit; der kleine Ausschlag des Elektrometers wird als Nullstellung angesehen. Jetzt wird der Heber entfernt und mit dem einen Glase I ein drittes (III) mit einer anderen Flüssigkeit F_2 gefülltes durch einen Heber verbunden. Sind die Luftschichten über den Gläsern II und III auf gleichem Potential, so entspricht der Ausschlag des Elektrometers der elektromotorischen Kraft zwischen F_1 und F_2 . Fügt man zwischen Glas I und die damit verbundenen Quadranten eine von zwei Stellen der Schliessung einer Säule abgeleitete Potentialdifferenz E ein, so kann man die Elektrometernadel auf Null zurückführen und so die elektromotorische Kraft $F_1 | F_2$ mit E vergleichen.

Um die Luft über den Gläsern I und III auf gleichem Potential zu erhalten, wird ein Tropfapparat von W. Thomson verwendet. Auf eine oben zu einer 0,01 m weiten Oeffnung zusammengezogene, 0,04 m weite und 0,4 m lange verticale Glasröhre ist oberhalb mittelst eines ringförmigen Korkes ein Glaszylinder gesteckt, in welchen aus einem Behälter B_1 die eine Flüssigkeit F_1 fliesst, welche sich durch das Rohr entleert und seine Wände bedeckt. Ausserdem strömt aus einer zweiten, auf einem Mascart'schen Stativ wohl isolirten Glasflasche B_2 durch ein verticales Glasrohr G die zweite Flüssigkeit F_2 in einem feinen Strahle in die Mitte der oberen Oeffnung des verticalen Rohres, durch welches sie erst in einem etwa 4 bis 5 cm langen continuirlichen Strahle, dann in Tropfen herabfällt. Auf diese Weise erhält die über der Flüssigkeit F_2 im Behälter B_2 stehende Luft schnell das Potential der über F_1 befindlichen. Ein Schirm schützt den ganzen Apparat. Die Stelle, wo der Strahl von F_2 in Tropfen zerfällt, ebenso die Geschwindigkeit seines Ausflusses sind ohne Einfluss, desgleichen die Vertauschung der beiden Flüssigkeiten F_1 und F_2 .

Sind die Flüssigkeiten F_1 und F_2 bessere Leiter und identisch, so haben sie keine elektromotorische Kraft gegen einander. Wasser zeigt

¹⁾ Bichat und Blondlot, Compt. rend. 97, 1202; J. de Phys. [2], 533, 1883; Beibl. 8, 228.

dies nicht ganz genau, da es sich beim Durchströmen durch das Rohr G ein wenig ladet.

Anwendung von benetztem Papier an Stelle der Flüssigkeiten ändert die Resultate.

Hat man die Potentialdifferenz zwischen einer Flüssigkeit F_1 und verschiedenen anderen F_2, F_3 gemessen, so kann man die Differenz zwischen letzteren bestimmen, indem man sie in durch einen Heber verbundenen Gläsern zwischen Gläser mit der Flüssigkeit F_1 schaltet und letztere, oder besser weitere, mit diesen Gläsern verbundene und ebenfalls mit F_1 gefüllte Gläser mittelst Platinelektroden mit dem Elektrometer verbindet. Ist die beobachtete Potentialdifferenz S , so ist $F_2 | F_3 = S - F_1 | F_2 - F_3 | F_1$.

Auf diese Weise ergab sich in Volts die elektromotorische Kraft, wenn N eine Lösung von schwefelsaurem Natron bezeichnet, welche $\frac{1}{25}$ ihres Gewichtes des Salzes enthält:

Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$ Vol.)	N	— 0,146
Gewöhnliche Salpetersäure	N	— 0,677
"	Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$ Vol.)		— 0,544
Gewöhnliche reine Salzsäure	N	— 0,575
Kalilauge, 100 g Kali in 500 g Wasser	N	+ 0,052
" 300 g " " 500 g "	N	+ 0,154

Die Säuren und Alkalien verhalten sich also entgegengesetzt. Die elektromotorische Kraft zwischen Salzsäure und Glaubersalzlösung nimmt allmählich, wohl in Folge der Diffusion der sauren Dämpfe, ab. Lösungen von Zinkvitriol ($\frac{1}{3}$) und Kupfersulfat (concentrirt) und unterschweflichtsaurem Natron, auch Glaubersalzlösung mit $\frac{2}{10000}$ Chromsäure geben mit der Glaubersalzlösung N keine merkliche Potentialdifferenz, ebenso wenig die Zink- und Kupfervitriollösung unter einander. Verdünnte Glaubersalzlösung (100 g Salz und 150 g Wasser) hat gegen die oben erwähnte Lösung N eine Potentialdifferenz — 0,013.

Eine andere Methode zur Messung der Potentialdifferenz zwischen 896 Flüssigkeiten ist ebenfalls von Bichat und Blondlot¹⁾ benutzt worden.

Ersetzt man in einem Capillarelektrometer (s. Bd. II) die verdünnte Säure durch einen Elektrolyten L oder L_1 und sucht die elektromotorische Kraft, welche man zwischen den Elektroden des Apparates einschalten muss, um den Quecksilbermaniscus auf das Maximum des Ansteigens im Capillarrohr zu bringen, so wird angenommen, dass die Potentialdifferenz am Meniscus gleich Null, also jene Kraft gleich der Potentialdifferenz zwischen dem ruhenden Quecksilber und dem Elektrolyten, $Hg | L$, bzw. $Hg | L_1$ sei.

Will man die Potentialdifferenz zwischen verschiedenen Elektrolyten L und L_1 messen, so bildet man ein Element aus zwei Gefässen, welche

¹⁾ Bichat und Blondlot, Compt. rend. 100, 791, 1885; Beibl. 9, 587.

am Boden Quecksilber und darüber bezw. L und L_1 enthalten, die durch einen Heber verbunden sind, und deren elektromotorische Kraft $E = Hg | L + L | L_1 + L_1 | Hg$ ist. Da $Hg | L$ und $Hg | L_1$ bekannt sind, so kann man nach Messung von E auch $L | L_1$ erhalten.

Bei dieser Methode spielt die Luft keine Rolle, wie bei den früheren Bestimmungen, deren Resultate selbst im Vorzeichen entgegengesetzt ausfallen können. So ist z. B. die elektromotorische Kraft $H_2SO_4 (1/10) | Na_2SO_4 (1/26)$ nach der früheren Methode $+ 0,129$, nach der neuen $- 0,20$; ebenso die Kraft $Na_2SO_4 (1/26) | KOH (3/8) - 0,138$ und jetzt $+ 0,475$.

Zwischen der Luft und einer Flüssigkeit soll also eine Potentialdifferenz existiren, deren Werth von einer Flüssigkeit zur anderen wechselt ¹⁾.

Bestimmungen von Gouré de Villemontée.

- 897 Die Potentialdifferenz zwischen Elektrolyten hat auch Gouré de Villemontée ²⁾ nach derselben Methode bestimmt, wie die zwischen Metallen M , und Flüssigkeiten F . Die beobachteten Potentialdifferenzen ergaben sich (§. 851) $E = J | F + F | M + M | J$, wo $J | F$ und $M | J$, die Erregungen der Flüssigkeiten und Metalle durch das umgebende Medium sind.

Bei den vorliegenden Versuchen wird die Flüssigkeit F im Glaszylinder mit einer zweiten, F' , vertauscht, und in dieselbe ein Heber mit aufgebogenem, capillarem Ende eingesetzt, welcher mit einem isolirten Gefäß voll der Flüssigkeit F communicirt. In letztere wird wiederum das mit der Condensatorplatte C verbundene Metall eingesenkt. Man erhält bei ganz gleichem Verfahren das Potential $E' = J | F' + F' | F + F | M + M | J$, also $E' - E = J | F' + F | F' + F | J$. Bei umgekehrter Anordnung erhält man ebenso $E'' - E = J | F' + F' | F + F | J$.

Sind die Flüssigkeiten Lösungen von Sulfaten und wird zwischen sie noch eine dritte Sulfatlösung eingeschaltet, so ändert sich die Potentialdifferenz nicht, was dem Spannungsgesetz von Wild entspricht.

Bestimmungen von Paschen.

- 898 Durch Zusammenstellen zweier richtig eingestellter, nach seiner Art eingerichteter Strahlelektrodenapparate mit verschiedenen, durch einen Heber verbundenen Flüssigkeiten, deren Tropfelektroden beide mit dem unteren und dem tropfenden Quecksilber eines Capillarelektrometers (siehe Bd. II) verbunden sind, findet Paschen ³⁾ die elektromotorischen Kräfte $Hg_{Fl} | Fl_1 + Fl_1 | Fl_2 + Fl_2 | Hg_{Fl}$, wo Hg_{Fl} austropfendes Quecksilber

¹⁾ Siehe indess in Bezug hierauf Bd. II im Cap. „Capillarelektrometer und Tropfelektroden“. — ²⁾ Gouré de Villemontée, J. de Phys. [2] 9, 326, 1890; Beibl. 14, 1136. — ³⁾ Paschen, Wied. Ann. 41, 42, 1890.

bedeutet, und wenn man, was indess sehr fraglich ist, annehmen dürfte, dass das erste und letzte Glied Null ist, die Kraft $Fl_1 | Fl_2$. So wäre z. B. $ZnSO_4 | CuSO_4 = 0,4313 D$. Addiren wir dazu die direct beobachteten Werthe $Zn | ZnSO_4 | Hg_m = 0,5382$ und $Hg_m | CuSO_4 | Cu$, so folgt die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes 0,9889 statt der beobachteten 0,9823.

Weitere Versuche ergaben die Potentialdifferenz an der Grenze verschieden verdünnter Lösungen¹⁾.

Die folgende Tabelle enthält den Gehalt der combinirten Lösungen an Salz in 100 ccm Wasser, dann unter II | I die auf Volts berechnete elektromotorische Kraft, unter II | I . m/A die durch den mittleren Gehalt A dividirte und mit dem Moleculargewicht m multiplicirte Kraft, also unter Voraussetzung der Proportionalität die Kraft für die Gehaltsdifferenz von einem Grammmolecül.

	I	II	II/I	II I . m/A
$ZnSO_4$	50,6 und	3,4	0,0386	0,132
"	45,6 "	17,1	0,0183	0,104
"	17,1 "	5,8	0,0080	0,114
$CuSO_4$	18,3 "	2,6	— 0,0594	— 0,602
$Pb\bar{A}$	37,8 "	4,5	— 0,0782	— 0,762
KCl	32,5 "	2,6	0,0921	0,229
"	1,8 "	0,5	0,0360	1,63
HCl	4,4 "	1,8	0,0565	0,792

Bestimmungen von E. du Bois-Reymond²⁾.

Bei einer Reihe von Versuchen über die elektromotorische Kraft mehrerer hinter einander geschichteter Elektrolyte von E. du Bois-Reymond nach seiner Compensationsmethode befanden sich die Flüssigkeiten in cylindrischen Gläsern von etwa 35 mm Tiefe und 50 mm Durchmesser, welche durch 12 mm weite Heberröhren verbunden wurden, die mit der leichteren der beiden Flüssigkeiten gefüllt waren. Beim Einsenken in die Lösungen waren die abgeschliffenen Enden der gefüllten Heberröhren mit Blättchen von Wachspapier oder Glimmer verschlossen, welche nach dem Einsenken seitlich abgezogen wurden oder zu Boden fielen. Alle Flüssigkeiten mussten, um das Gleiten der Heber zu vermeiden, gleiche Höhe in den Gläsern haben. Die letzten beiden, amalgamirte Zinkelektroden enthaltenden Gläser waren mit gesättigter Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd (specif. Gew. 1,441 bei 14,6° C.) gefüllt. Neben denselben befanden sich noch einmal Gläser mit der gleichen Lösung (Z), zwischen denen dann die Lösungen A, B, C

¹⁾ Paschen, Wied. Ann. 41, 177, 1890. — ²⁾ E. du Bois-Reymond, Reichert's und E. du Bois-Reymond's Archiv. Jahrgang 1867, Heft 4, S. 453 u. fig.

enthaltenden Gläser standen, so dass die Reihe der elektromotorischen Erregungen



wirkte. Bilden sich durch die chemische Einwirkung der Lösungen auf einander noch Zwischenproducte zwischen ihnen, so treten deren elektromotorische Kräfte gegen jene Lösungen hinzu. Zuweilen waren die Flüssigkeiten A fortgelassen, so dass an ihre Stelle die Zinkvitriollösung Z trat. — Die Temperatur betrug zwischen 22,5° und 30° C.

In der folgenden Tabelle fliesst der Strom durch die Lösungen von der Linken zur Rechten. Die in Klammern stehenden Zahlen bezeichnen die specifischen Gewichte; die Nenner der Brüche das Verhältniss, in dem die concentrirte Lösung mit Wasser verdünnt ist. Sind keine Zahlen angegeben, so ist die Lösung concentrirt. Der bei den Versuchen 12, 14, 16, 25 und 28 verwendete Thon war mit einer auf 0,75 Proc. verdünnten Kochsalzlösung getränkt und in Form eines Hebers geknetet, und verband so die Lösungen an beiden Seiten. Bei den Ketten 41 bis 44 wurde an Stelle des Hebers ein mit den kohlensauren Salzlösungen getränkter Strickwollfaden verwendet. — Als Einheit der elektromotorischen Kräfte ist die Kraft *D* eines Daniell'schen Elementes gewählt.



- 1) CuSO_4 (1,10) | KNO_3 (1,07) | HNO_3 (1,05) | CuSO_4 (1,10) = 0,01120
- 2) ZnSO_4 (1,20) | H_2SO_4 (1,05) | CuSO_4 (1,10) | ZnSO_4 (1,20) = 0,00762
- 3) $\text{Pt} | \text{KOH}$ (1,320) | HNO_3 (1,185) | Pt = 1,152
- 4) NaCl (gesättigt) | CuSO_4 | K_2S_3 | NaCl = 0,290—0,372
- 5) NH_4Cl (gesättigt) | CuSO_4 | K_2S_3 | NH_4Cl = 0,297—0,349
- Beide Ketten sind sehr unbeständig.
- 6) KNO_3 (conc.) | HNO_3 (1,185) | KOH (1,389) | KNO_3 . . = 0,045
- 7) KNO_3 (conc.) | HNO_3 (1,185) | KOH ($\frac{1}{4}$, 1,130) | KNO_3 . = 0,062
- 8) HNO_3 (1,185) | NaCl | KNO_3 | HNO_3 (1,185) = 0,009
- 9) NaCl | HNO_3 (1,185) | KOH (1,389) | NaCl = 0,008
- 10) NaCl | H_2SO_4 (1,225) | KNO_3 | NaCl = 0,003
- 11) KNO_3 | H_2SO_4 (1,225) | NH_4Cl | KNO_3 = 0,015
- 12) Thon | KOH (1,389) | HNO_3 (1,185) | Thon = 0,105
- 13) NaCl (0,75 Proc.) | KOH (1,389) | HNO_3 (1,185) | NaCl (0,75 Proc.) = 0,184; 0,131
- 14) Thon | KOH ($\frac{1}{5}$; 1,093) | HNO_3 ($\frac{1}{5}$; 1,035) | Thon . . . = 0,018
- 15) NaCl (0,75 Proc.) | KOH ($\frac{1}{5}$; 1,093) | HNO_3 ($\frac{1}{5}$; 1,035) | NaCl
(0,75) = 0,050
- 16) Thon | KOH ($\frac{1}{10}$; 1,04) | HNO_3 ($\frac{1}{10}$; 1,01) | Thon = 0,003
- 17) NaCl (0,75 Proc.) | KOH ($\frac{1}{10}$; 1,04) | HNO_3 ($\frac{1}{10}$; 1,01) | NaCl
(0,75 Proc.) = 0,024
- 18) H_2O | KOH (1,389) | HNO_3 (1,185) | H_2O = 0,323—0,307
- 19) H_2O | NH_4Cl | H_2SO_4 (1,225) | H_2O = 0,215—0,221
- 20) ZnSO_4 | HNO_3 (1,185) | H_2O | ZnSO_4 = 0,167
- 21) ZnSO_4 | HNO_3 ($\frac{1}{256}$) | H_2O | ZnSO_4 = 0,094

22)	ZnSO ₄ H ₂ SO ₄ (1,225) H ₂ O ZnSO ₄	= 0,175
23)	ZnSO ₄ ClH (1,115) H ₂ O ZnSO ₄	= 0,134
24)	ZnSO ₄ Essigsäure (1,052) H ₂ O ZnSO ₄	= 0,139
25)	Thon Essigsäure (1,052) H ₂ O Thon	= 0,140
26)	Thon Essigsäure (1/256) H ₂ O Thon	= 0,067
27)	Thon Milchsäure (1,196) H ₂ O Thon	= 0,153
28)	Thon Milchsäure (1/256) H ₂ O Thon	= 0,117
29)	ZnSO ₄ H ₂ O KOH (1,320) ZnSO ₄	= 0,088
30)	ZnSO ₄ H ₂ O KOH (1/256) ZnSO ₄	= 0,029
31)	ZnSO ₄ H ₂ O NaCl ZnSO ₄	= 0,053—0,047
32)	ZnSO ₄ H ₂ O NaCl (0,75 Proc.) ZnSO ₄	= 0,024
33)	ZnSO ₄ H ₂ O NaCl (1/256) ZnSO ₄	= 0,017
34)	ZnSO ₄ H ₂ O CaCl ₂ (1,390) ZnSO ₄	= 0,025
35)	ZnSO ₄ Rohrzuckerlösung (1/3 Gewthl. Zucker) H ₂ O ZnSO ₄	= 0,023
36)	ZnSO ₄ Mimosenschleim H ₂ O ZnSO ₄	= 0,041
37)	ZnSO ₄ Hühnereiweiss H ₂ O ZnSO ₄	= 0,001
38)	ZnSO ₄ Alkohol (0,809; 1/2) H ₂ O ZnSO ₄	= 0,020
39)	ZnSO ₄ Glycerin (1/2) H ₂ O ZnSO ₄	= 0,018
40)	ZnSO ₄ Brunnenwasser H ₂ O ZnSO ₄	= 0,003
41)	Thon Essigsäure (1,052) Na ₂ CO ₃ Thon	= 0,018
42)	Thon Essigsäure (1,052; 1/2) Na ₂ CO ₃ (1/2) Thon	= 0,008
43)	Thon Essigsäure (1,052) NaHCO ₃ Thon	= 0,009
44)	Thon Essigsäure (1,052; 1/2) NaHCO ₃ (1/2) Thon	= 0,004
45)	Thon Na ₂ CO ₃ Milchsäure (1,196) Thon	= 0,023
46)	Thon Milchsäure (1,196; 1/2) Na ₂ CO ₃ (1/2) Thon	= 0,005

Bei weiterer Verdünnung der Milchsäure und Sodalösung änderte sich die elektromotorische Kraft folgendermaassen:

1	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32	1/64	1/128	1/256	1/512	1/1024	1/2048
0,028	0,006	0,008	0,014	0,010	0,008	0,006—8	0,006	0,005	0,008	0,009	0,009
60) Thon Milchsäure (1/n) Blutserum Thon = 0,006—8; 0,0013—14; 0,003—4; wenn n = 50, 256; 2048 ist.											

Andere Bestimmungen, bei denen das Serum durch Fleisch ersetzt wurde, haben ein mehr physiologisches Interesse.

Diese Versuche ergeben folgende Resultate:

1) Die ad 1 und 2 bei etwa 30° C. gefundenen Werthe differiren von dem bei 20° für dieselben Flüssigkeiten von Wild (§. 892) erhaltenen Werthe um etwa 12 Proc.

2) Die elektromotorische Kraft der Säurealkalikette (3) 1,152 D ergibt sich viel höher, als bei Poggendorff (0,737 D s. w. u.) und Joule (0,31 D s. w. u.).

3) Die verhältnissmässig hohe elektromotorische Kraft der Schwefelkaliumketten (4 und 5) im Vergleich zu der der übrigen Flüssigkeitsketten könnte vielleicht durch Bildung von metallisch leitendem Schwefelkupfer veranlasst sein, welches, wenn im Contact mit den auf seinen beiden Seiten befindlichen Flüssigkeiten, wie ein neu eingefügtes Metall elektromotorisch wirkte. Erschütterungen, die den Absatz des Nieder-

schlages verhindern, können daher die elektromotorische Kraft sehr bedeutend ändern.

4) Den Einfluss, welchen die Verdünnung der Lösungen auf die elektromotorische Kraft ausübt, welchen wir schon §. 892 u. 898 erwähnt haben. So ist Kette 13 bei sehr starker Veränderung der Kochsalzlösung am Ende der Flüssigkeitsreihe etwa 24 mal stärker als Kette 9. Im Thon der Kette 12 dürfte die Kochsalzlösung etwas concentrirter sein, als in der Lösung in 13. Wird die eine Lösung *A* an den Enden der Reihe zur Unendlichkeit verdünnt, d. h. durch Wasser ersetzt, so steigt die elektromotorische Kraft noch mehr, wie in 18. — In 19 kehrt sich sogar bei Ersetzung der Salpeterlösung der Combination 11 durch Wasser der Strom um und wird dabei etwa 15 mal stärker. — Werden die Concentrationen der Zwischenlösungen *B*, *C* geändert, so ändert sich ebenfalls die elektromotorische Kraft und kann ihre Richtung umkehren. So sind die Stromesrichtungen in den Ketten 6, 7, 8, 11 entgegen der Stromesrichtung bei den mit denselben Flüssigkeiten geladenen Ketten von Fechner (§. 890). Ferner ist Kette 7, in der die Kalilauge verdünnter ist, viel kräftiger als Kette 6, und die Ketten 20 bis 40, in denen Wasser mit anderen Lösungen combinirt ist, sind meist sehr kräftig, wenn die dem Wasser gegenübergestellte Lösung *B* nicht gleichfalls sehr verdünnt ist, wie in 26, 28, 32, 33. Werden beide zwischen die Lösung *A* eingeschaltete Lösungen *B* und *C* verdünnt, so nimmt die elektromotorische Kraft wieder ab (12 bis 17). Dabei kann sich aber ebenfalls die Stromesrichtung umkehren (45 und 46), und bei weiterer Verdünnung erst zu-, dann wieder abnehmen.

5) Besonders bemerkenswerth ist auch die relativ starke elektromotorische Kraft der mit Wasser combinirten organischen Säuren (24, 25, 27, 28) im Verhältniss zu der viel schwächeren elektromotorischen Kraft des mit Wasser combinirten Kalis (29). Auch die elektromotorische Kraft der Ketten 35 bis 39, in denen eine im gewöhnlichen Sinne nicht durch den Strom elektrolysirbare Substanz Glycerin, Zucker, Alkohol mit Wasser combinirt ist, ist bemerkenswerth. Die relativ hohe elektromotorische Kraft der Combination 36 dürfte einem Säuregehalt des Mimosenschleims zuzuschreiben sein.

An diese Resultate schliessen sich unmittelbar an die

Bestimmungen von Worm-Müller¹⁾

900 mittelst der von du Bois-Reymond abgeänderten Compensationmethode. Die Ketten bestanden aus Porcellantiegeln von 4 cm Tiefe, welche mit den Flüssigkeiten gefüllt und durch weite Heberröhren mit capillaren Oeffnungen verbunden waren, und bei denen ein Durchströmen

¹⁾ Worm-Müller, Untersuchungen über Flüssigkeitsketten, Leipzig 1868, 80; auch Pogg. Ann. 140, 114, 380, 1870.

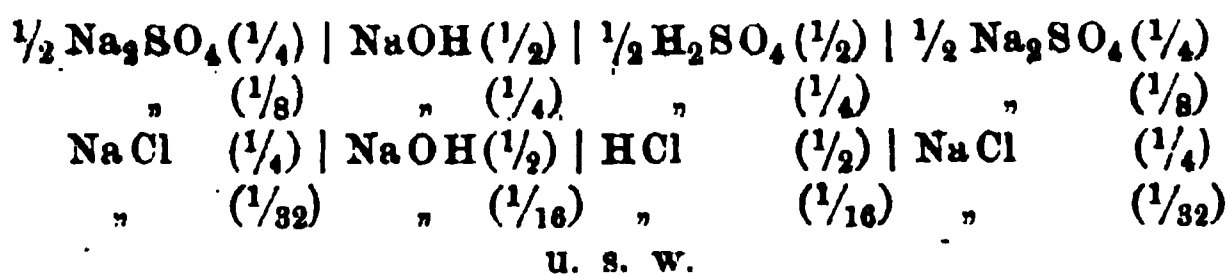
und eine Mischung der Lösungen, ausser an der Contactstelle selbst, nicht eintrat. Die Heber waren mit der specifisch leichteren der verbundenen Flüssigkeiten gefüllt. Die beiden Endglieder der Ketten bestanden aus Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd vom specif. Gew. 1,285 und enthielten zur Vermeidung der Polarisation amalgamirte Zinkplatten als Elektroden. Sodann folgten auf beiden Seiten Tiegel mit einer und derselben Salzlösung, und darauf die mit den ungleichen Lösungen gefüllten Tiegel. Die elektromotorischen Kräfte der Zinkplatten mit der Zinkvitriollösung und letzterer mit der sie berührenden Salzlösung heben sich demnach auf. Die Flüssigkeiten waren alle chemisch rein. Die Temperatur blieb bei den Versuchen möglichst constant. Die Ketten wurden mit einem oder mehreren Daniell'schen Elementen (deren elektromotorische Kraft = 1 gesetzt ist) compensirt.

Die Ströme fliessen stets durch die zu erwähnenden Combinationen in der Richtung der Aufeinanderfolge der Namen der Lösungen durch die Contactstelle von der einen Lösung zur anderen, wenn nicht ausdrücklich das Gegentheil bemerkt ist. Das Vorzeichen — in einer Zahlenreihe giebt an, dass die elektromotorische Kraft die entgegengesetzte ist, wie bei den übrigen Werthen derselben Reihe.

A. Die Lösungen enthalten bestimmte Aequivalentverhältnisse der gelösten Stoffe.

Die den Namen beigefügten Zahlen geben die in 1000 ccm gelösten Aequivalentmengen der Stoffe an.

Werden zwischen zwei gleiche Salzlösungen, die je $1/n$ Aequivalent Salz enthalten, zwei Lösungen geschaltet, die je $2/n$ Aequivalent der Säure und des Alkalis des Salzes enthalten, so entsteht kein Strom, so bei den Combinationen



In der That entsteht hier beim Contact der Säure und des Alkalis zwischen beiden die ganz gleiche Salzlösung, wie an beiden Enden, so dass jene Stoffe beiderseits von derselben Salzlösung begrenzt sind, eine Stromesbildung also unmöglich ist. Die anfangs beobachteten elektromotorischen Kräfte sind sehr gering und wohl nur der Temperaturerhöhung bei der Verbindung und den dadurch hervorgerufenen thermoelektrischen Erregungen zuzuschreiben; sie werden daher mit Verdünnung der Lösungen schwächer. Jedenfalls bedingt also der Process der Verbindung der Säure und des Alkalis keine elektromotorische Kraft.

I. Die Endglieder enthalten die gleiche Salzlösung, die Mittelglieder Lösungen der in jener Lösung enthaltenen Säuren und Alkalien in gleichen Aequivalenten.

A. Die Concentration der Endglieder wird verändert:

a) Die Concentration der Endglieder ist kleiner, als die Concentration der aus der Verbindung der Mittelglieder hervorgehenden Salzlösung. — Der Strom geht von Alkali zur Säure (vergleiche auch E. du Bois-Reymond Nr. 12 bis 16).

- 1) Mittelglieder: $\text{NaOH (5)} \mid \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (5)};$
 Endglieder: $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (2,5)} \quad (1) \quad (\frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{16}) \quad (\frac{1}{32});$
 Elektromot. Kraft: 0,0108 0,0233 0,0683 0,0992 0,120.
- 2) Mittelglieder: $\text{NaOH } (\frac{1}{2}) \mid \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } (\frac{1}{2});$
 Endglieder: $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } (\frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{8}) \quad (\frac{1}{16}) \quad (\frac{1}{32}) \text{ H}_2\text{O};$
 Elektromot. Kraft: 0,001 0,0163 0,0283 0,0458 0,156.
- 3) Mittelglieder: $\text{NaOH } (\frac{1}{8}) \mid \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } (\frac{1}{8});$
 Endglieder: $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } (\frac{1}{16}) \quad (\frac{1}{32}) \quad (\frac{1}{64}) \quad (\frac{1}{128}) \text{ H}_2\text{O};$
 Elektromot. Kraft: 0,00017 0,016 0,0355 0,05 0,1233.
- 4) Mittelglieder: $\text{NaOH } (\frac{1}{2}) \mid \text{HCl } (\frac{1}{2});$
 Endglieder: $\text{NaCl } (\frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{2}) \quad \text{H}_2\text{O};$
 Elektromot. Kraft: 0,001 0,0172 0,170.
- 5) Mittelglieder: $\text{NaOH } (\frac{1}{16}) \mid \text{HCl } (\frac{1}{16});$
 Endglieder: $\text{NaCl } (\frac{1}{32}) \quad (\frac{1}{64});$
 Elektromot. Kraft: 0,0005 0,175.
- 6) Mittelglieder: $\text{KOH } (\frac{1}{2}) \mid \text{HNO}_3 \text{ } (\frac{1}{2});$
 Endglieder: $\text{KNO}_3 \text{ } (\frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{8}) \quad (\frac{1}{16}) \quad (\frac{1}{32}) \quad (\frac{1}{64}) \quad (\frac{1}{128})$
 Elektromot. Kraft: 0,00117 0,0155 0,0312 0,0455 0,0615 0,0763
 $(\frac{1}{256}) \quad (\frac{1}{512}) \quad (\frac{1}{1024}) \quad (\frac{1}{4096}) \quad (\frac{1}{16384}) \text{ HO};$
 0,0908 0,1045 0,1067 0,1108 0,1133 > 0,175.
- 7) Mittelglieder: $\text{KOH } (\frac{1}{64}) \mid \text{HNO}_3 \text{ } (\frac{1}{64});$
 Endglieder: $\text{KNO}_3 \text{ } (\frac{1}{128}) \quad (\frac{1}{256});$
 0 0,0133.

Mit Verdünnung der Endglieder von der Concentration $(1/n)$ an, bei der sie mit den Mittelgliedern $(2/n)$ keinen Strom geben, steigt die elektromotorische Kraft, und zwar bei jedesmaliger Verdünnung auf das Doppelte anfangs nahezu um gleich viel (für die angewandten Lösungen je um etwa 0,015 D). Bei sehr starker Verdünnung nähert sich die elektromotorische Kraft einem Maximum, welches bei Anwendung von Wasser erreicht ist. — Selbstverständlich ändert sich nach den ad I. angeführten Versuchen die elektromotorische Kraft nicht, wenn zwischen die Mittelglieder noch die aus der Verbindung derselben hervorgehende Salzlösung eingeschaltet wird.

b) Die Concentration der Endglieder ist grösser, als die Concentration der aus der Verbindung der Mittelglieder hervorgehenden Salzlösung. Der Strom geht von der Säure zum Alkali (vergl. E. du Bois-Reymond, Nr. 6, 7, 9).

- 1) Mittelglieder: $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } (\frac{1}{2}) \mid \text{NaOH } (\frac{1}{2});$
 Endglieder: $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } (\frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{2}) \quad (1) \quad (2,5);$
 Elektromot. Kraft: 0,001 0,0097 0,015 0,0275.
- 2) Mittelglieder: $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } (\frac{1}{8}) \mid \text{NaOH } (\frac{1}{8});$
 Endglieder: $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } (\frac{1}{16}) \quad (\frac{1}{8}) \quad (\frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{2}) \quad (1) \quad (2);$
 Elektromot. Kraft: fast 0 0,0105 0,0192 0,0263 0,0325 0,0353.

- 3) Mittelglieder: $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 (\frac{1}{64}) | \text{NaOH} (\frac{1}{64});$
 Endglieder: $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 (\frac{1}{64}) (2);$
 Elektromot. Kraft: 0,015 0,0417.
- 4) Mittelglieder: $\text{HCl} (\frac{1}{16}) | \text{NaOH} (\frac{1}{16});$
 Endglieder: $\text{NaCl} (\frac{1}{32}) (\frac{1}{16}) (\frac{1}{8}) (\frac{1}{4}) (\text{conc.});$
 Elektromot. Kraft: 0 0 0,0133 0,0225 0,0317 0,0667.

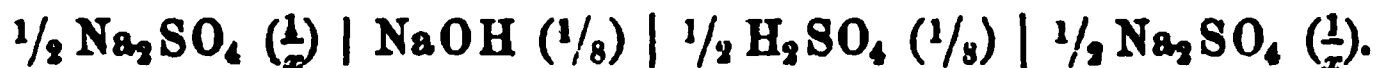
Mit vergrößerter Concentration der Endglieder steigt also die elektromotorische Kraft, und zwar bei der ersten Concentration auf das Doppelte von der unwirksamen Combination an etwa um ebenso viel (0,015 D), wie die elektromotorische Kraft bei der Verdünnung auf das Doppelte in A. a) zunimmt; bei weiteren Concentrationen steigt die elektromotorische Kraft dann nur noch halb so viel und später immer weniger.

c) Zwischen die, gleiche Aequivalente Alkali und Säure enthaltenden Mittelglieder wird die die Endglieder bildende Lösung in verschiedenen Concentrationen eingeschaltet:

$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 (\frac{1}{16})$	$ \text{NaOH} (\frac{1}{8}) $	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 (1/x)$	$ \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 (\frac{1}{8}) $	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 (\frac{1}{16})$		
x	∞	64	32	16	8	4
Elektr. Kraft	— 0,130 —	0,0258 —	0,0130 +	0,00033 +	0,0158 +	0,0250
		2	1	$\frac{1}{2}$		
		0,0317 +	0,0392 +	0,0425		

In den drei ersten Fällen geht der Strom von der Säure zum Alkali, in den folgenden umgekehrt.

Die hier erhaltenen Werthe unterscheiden sich von den analogen, unter a) und b) erhaltenen, nicht bedeutend; in der That, da sich bei Berührung der Lösungen $\text{NaOH} (\frac{1}{8})$ und $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 (\frac{1}{8})$ die Lösung $\text{Na}_2\text{SO}_4 (\frac{1}{16})$ bilden würde, sind die hier beobachteten elektromotorischen Kräfte dieselben, wie in der Combination



B. Versuche ohne Berücksichtigung der chemischen Aequivalentverhältnisse.

1) Zwei verschieden verdünnte Lösungen zwischen derselben Salzlösung als Endglieder. Die in Klammern stehenden Zahlen bezeichnen den Gehalt der Lösungen in Gewichts- oder Volum(V)-procenten. Die verwendete Milchsäure ist Fleischmilchsäure.

$\text{NaCl} (\frac{2}{3} \%)$	Milchsäure (4 V%)	Milchsäure (4 V%)	$\text{NaCl} (\frac{2}{3} \%)$	0
"	"	" (2)	"	0,0075
"	"	" 1	"	0,0162
"	"	" $\frac{1}{2}$	"	0,026
"	"	" $\frac{1}{4}$	"	0,0358
"	"	" $\frac{1}{8}$	"	0,0452
"	"	" $\frac{1}{16}$	"	0,0567
"	"	Wasser	"	0,1088
$\text{ZnSO}_4 (1,128)$	Milchsäure (2 V%)	Milchsäure (2 V%)	$\text{ZnSO}_4 (1,128)$	
specif. Gew.			specif. Gew.	0
"	"	" $\frac{1}{2}$	"	0,012

2) Eine Salzlösung und eine Säure oder ein Alkali zwischen Wasser oder Wasser und eine Säure oder ein Alkali zwischen zwei gleichen Lösungen.

a)	H ₂ O	NaCl (conc.)	HCl (conc.)	HO	0,2132
"	"	KNO ₃ (conc.)	HNO ₃ (rauchend)	"	0,1567
"	"	1/2 Na ₂ SO ₄ (conc.)	1/2 H ₂ SO ₄ (conc.)	"	0,120
"	"	KOH (conc.)	KNO ₃ (conc.)	"	0,1383
"	"	NaOH (conc.)	1/2 Na ₂ SO ₄ (conc.)	"	0,135
"	"	"	NaCl (conc.)	"	0,1158
"	"	KOH (2 0/0)	1/2 K ₂ CO ₃ (2 0/0)	"	0,1
b)	NaCl (conc.)	HCl (conc.)	H ₂ O NaCl (conc.)	0,2695
	KNO ₃ (conc.)	HNO ₃ (conc.)	H ₂ O KNO ₃ (conc.)	0,165
	1/2 Na ₂ SO ₄ (conc.)	1/2 H ₂ SO ₄ (rauchend)	H ₂ O 1/2 Na ₂ SO ₄ (conc.)	0,119
	NaCl (conc.)	H ₂ O NaOH (conc.)	NaCl (conc.)	0,135
	KNO ₃ (conc.)	H ₂ O KOH (conc.)	KNO ₃ (conc.)	0,15
	1/2 Na ₂ SO ₄ (conc.)	H ₂ O NaOH (conc.)	1/2 Na ₂ SO ₄ (conc.)	0,152
	1/2 K ₂ CO ₃ (2 0/0)	H ₂ O KOH (2 0/0)	1/2 H ₂ CO ₃ (2 0/0)	0,01

Die Uebereinstimmung der Werthe a) und b) ist ersichtlich, aber auch selbstverständlich; denn z. B. bei der ersten Combination ist die elektromotorische Kraft

in a) $E = \text{H}_2\text{O} | \text{NaCl} + \text{NaCl} | \text{HCl} + \text{HCl} | \text{H}_2\text{O}$,

" b) $E_1 = \text{NaCl} | \text{HCl} + \text{HCl} | \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} | \text{NaCl} = E$.

3) Ein Alkali und eine Säure zwischen Wasser.

a)	HO	KOH (sehr conc.)	HNO ₃ (rauchend)	HO +	0,435
"	"	"	HCl (conc.)	" +	0,349
"	"	NaOH (conc.)	HCl (conc.)	" +	0,476
"	"	"	1/2 H ₂ SO ₄ (conc.)	" +	0,482
"	"	KOH (2 0/0)	Milchsäure (3 V 0/0)	"	0,0897
"	"	1/2 K ₂ CO ₃ (2 0/0)	"	"	0,0583
"	"	NaCl (2/3 0/0)	"	"	0,095

4) Eine Salzlösung und eine Säure zwischen zwei gleichen Salzlösungen. Einfluss der Concentration der beiden ersteren.

NaCl (2/3 0/0)	1/2 K ₂ CO ₃ (2 0/0)	Milchsäure (2 V 0/0)	NaCl (2/3 0/0)	+ 0,0067 D
"	"	" (1)	"	+ 0,01017
"	"	" (1/2)	"	+ 0,0133
"	" (1)	" (2)	"	+ 0,00217
"	"	" (1)	"	+ 0,00567
"	" (1/2)	" (2)	"	— 0,004
"	"	" (1)	"	+ 0,00033
"	"	" (1/2)	"	+ 0,0075
"	" (1/4 0/0)	" (2 V 0/0)	"	— 0,01083
"	"	" (1 V 0/0)	"	— 0,00383
"	"	" (1/2 V 0/0)	"	+ 0,00317
"	" (2 0/0)	" (0,3 0/0)	"	{ 0,00233
"	" (1 0/0)	"	"	{ nahe 0
"	"	"	"	— 0,00283
"	Milchs. Na (1/150)	" (4 V 0/0)	"	— 0,0167
"	" (1/250)	"	"	— 0,0258

5) Einschaltungen von Wasser zwischen den Mittellgliedern.

NaCl ($\frac{2}{3}$ %)	Milchsäure (3 V %)	HO	KOH (2 %)	NaCl ($\frac{2}{3}$ %)	0,095
"	"	"	$\frac{1}{2}$ K ₂ CO ₃ (2 %)	"	0,0527

6) Natron mit Zuckerlaugen, Glycerin und Alkohol.

H ₂ O	NaOH ($\frac{1}{2}$ Aeq.)	Milchzucker	H ₂ O	0,087
"	"	Rohrzucker	"	0,081
"	"	Traubenzucker	"	0,078
"	(1 Aeq.)	Alkohol	"	0,073
"	(1 Aeq.)	Glycerin	"	0,119

Die Zuckerlaugen enthielten 50 g Zucker in 500 ccm der Lösung, der Alkohol 1 Volumen absoluten Alkohol auf 3 Volumina Wasser, die Glycerinlösung 50 g reines Glycerin in 250 g Wasser.

7) Verhalten der Flüssigkeiten im Daniell'schen Element.

H ₂ O	CuSO ₄ (conc.)	H ₂ SO ₄ (6,5 V %)	H ₂ O	0,108.
------------------	---------------------------	--	------------------	--------

Aus diesen Versuchen im Verein mit denen von E. du Bois-Reymond, von welchen sie in ihren Resultaten nur zuweilen in Folge anderer Concentrationen abweichen, folgt zunächst:

Werden zwei verschieden concentrirte Säurelösungen zwischen dieselbe Salzlösung geschaltet, so geht der Strom in der Richtung von der concentrirteren Säure zur verdünnteren, und zwar wächst die elektromotorische Kraft mit der Differenz der Concentrationen (B. 1). Wird die verdünnte Säure durch Wasser ersetzt, so fließt der Strom von der Säure zum Wasser und nimmt mit Verdünnung der Säure an elektromotorischer Kraft ab (D. B. 20 bis 28). — Eine alkalische Lösung an Stelle der Säure zeigt die umgekehrte Stromesrichtung, aber sonst das gleiche Verhalten (D. B. 29 u. 30).

Bei Einschaltung der Salzlösung und der Säure und des Alkalis zwischen Wasser treten dieselben elektromotorischen Kräfte, also auch dieselben Verhältnisse auf, wie bei Zwischenschalten des Wassers und der Säure oder des Alkalis zwischen die Salzlösung (B. 2a und b).

Wird eine alkalische Salzlösung (kohlensaures Kali) und eine Säure zwischen dieselbe Salzlösung (Kochsalz) geschaltet, so fließt bei einer gewissen Concentration der Strom von der Salzlösung zur Säure (in positiver Richtung), nimmt bei Verdünnung der Salzlösung auf Null ab und steigt bei weiterer Verdünnung derselben im entgegengesetzten Sinne. Bei Verdünnung der Säure steigt dagegen die elektromotorische Kraft im positiven Sinne. War also der Strom bei einer gewissen Verdünnung der Salzlösung negativ gerichtet und sehr schwach, so kann er bei zunehmender Verdünnung der Säure durch Null in die entgegengesetzte positive Richtung übergehen.

Treten bei diesen Versuchen zwei Lösungen zusammen, die chemisch auf einander wirken, z.-B. alkalische und saure Lösungen, so bildet sich an ihrer Contactstelle das aus beiden bestehende Salz und wir haben

nun eine Reihe von vier elektromotorischen Kräften; so z. B. in dem ersten Versuch ad 3) die Kräfte $\text{H}_2\text{O} \mid \text{KOH} + \text{KOH} \mid \text{KNO}_3$, eventuell gemengt mit einem Ueberschuss an Säure oder Alkali, $+ \text{KNO}_3$ mit Säure oder Alkali $\mid \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3 \mid \text{H}_2\text{O}$.

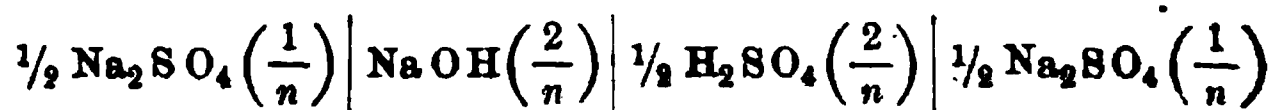
Nach den Versuchen von R. Kohlrausch (§. 894) ist die Spannung zwischen Wasser und concentrirter Salpetersäure verschwindend klein. Es würde indess jedenfalls eines directen Beweises bedürfen, um mit Bestimmtheit nachzuweisen, dass überhaupt das Wasser mit verschiedenen Säuren, Basen und Salzlösungen eine nur geringe elektromotorische Kraft besitzt ¹⁾. Will man aber diese Annahme gelten lassen, so würde sich hieraus erklären, weshalb die elektromotorische Kraft einer Combination nur gering ist, wenn sich in ihr mehrere, dieselben Substanzen (Milchsäure) in nicht zu verschiedener Menge enthaltende Lösungen als Mittelglieder zwischen denselben Endgliedern (einer Salzlösung) befinden. — Werden aber zwei Stoffe als Mittelglieder zwischen Wasser geschaltet, so würde unter obiger Annahme die beobachtete elektromotorische Kraft der Spannung zwischen jenen Mittelgliedern (eventuell auch dem aus ihnen entstandenen Zwischenproduct) annähernd entsprechen.

Bei der Reihe B. 2) a) und 3) würde also die elektromotorische Kraft zwischen Alkalien oder Salzen und Säuren (bezw. dem zwischen beiden entstehenden Product) letztere stets positiv, die elektromotorische Kraft zwischen Alkalien und Salzen letztere ebenfalls positiv laden. Mit der Verdünnung des einen oder anderen Stoffes würde jedesmal die Spannung gegen den anderen abnehmen.

Aus den Versuchen B. 6) ergäbe sich unter der Annahme der Unwirksamkeit des Wassers, dass sich die Zucker- und Glycerinlösungen, sowie Alkohol gegen das Natron wie Säuren verhalten; der Strom fliesst, wie bei Ersetzung jener Stoffe durch Säuren, vom Alkali zu denselben hin.

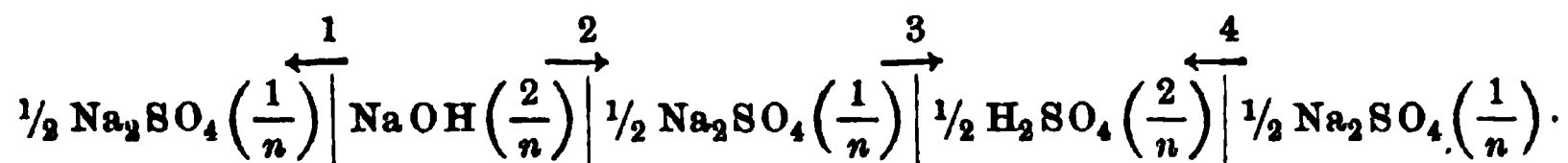
Es wäre ferner zu beachten (B. 2, a), dass die elektromotorische Kraft zwischen Kochsalzlösung und Salzsäure viel grösser wäre, als zwischen Salpeterlösung und Salpetersäure oder Glaubersalzlösung und Schwefelsäure. Aus dem angenommenen neutralen Verhalten des Wassers würde sich dann auch der Einfluss der Verdünnung oder Concentration der Endglieder (Salzlösungen) erklären (II. A. a), während die dazwischen liegenden, gleiche Aequivalente Säuren und Alkali enthaltenden Mittelglieder eine constante Concentration behalten.

Wie wir schon oben erwähnt, bildet sich bei der Combination von schwefelsaurem Natron mit Natron und Schwefelsäure



¹⁾ Das thermoelektrische Verhalten verschieden concentrirter Salzlösungen hierbei als Anhaltspunkt zu Hülfe zu nehmen, ist bei der Dunkelheit der thermoelektrischen Vorgänge sehr gewagt (Worm-Müller, l. c. S. 71).

zwischen den Mittelgliedern Na_2SO_4 ($1/n$), also entsteht kein Strom. Die durch die Pfeile angedeuteten Spannungen zwischen je zwei auf einander folgenden Gliedern heben sich gerade auf:



Die Spannungen 1 und 2, sowie 3 und 4 sind einander entgegengesetzt. Werden die Endglieder verdünnt, so vermindern sich die Spannungen 1 und 4, und die gleich gerichteten Spannungen 2 und 3 rufen einen Strom vom Alkali zur Säure hervor, der mit zunehmender Verdünnung steigt. Umgekehrt werden bei Concentration der Endglieder die Spannungen 1 und 4 grösser als 2 und 3; der mit zunehmender Concentration der Endglieder steigende Strom fliesst von der Säure zum Alkali.

Werden endlich in der stromlosen Combination bei constant bleibender Concentration der Endglieder die Mittelglieder, Säure und Alkali, concentrirt, so ist die zwischen beiden entstehende Salzlösung concentrirter, als die Lösung der Endglieder; der Strom fliesst von dem Alkali zur Säure. Bei Verdünnung der Mittelglieder fliesst er in Folge der Bildung einer verdünnteren Salzlösung zwischen beiden von der Säure zum Alkali.

Sind bei der Combination einer Säure und eines Alkalis zwischen zwei gleichen Lösungen des aus beiden zusammengesetzten Salzes erstere nicht in gleichen Aequivalenten gelöst, so bildet sich zwischen ihnen ein Gemenge der durch ihre Verbindung erzeugten Salzlösung und eines Ueberschusses an Säure oder Alkali, und die entstehende elektromotorische Kraft ist nicht leicht abzuleiten. Bringt man jene Lösungen des Alkalis und der Säure zwischen zwei Endglieder, die aus einer Mischung gleicher Volumina derselben gebildet sind, so heben sich selbstverständlich die elektromotorischen Kräfte auf. Der etwa entstehende Strom ist durch ungleiche Diffusion an der Contactstelle der Säure und des Alkalis und der in Folge dessen abweichenden Zusammensetzung der daselbst gebildeten Salzlösung erzeugt.

Die Flüssigkeitsketten sind im Allgemeinen, wenn alle Strömungen vermieden werden, keine Diffusion und Mischung eintritt und die an der Contactstelle der heterogenen Körper entstandene Salzlösung an ihrem Orte verbleibt, recht constant; so z. B. nach Worm-Müller Ketten, deren Endglieder aus Salzlösung haltendem Thon, deren Mittelglieder aus Muskeln bestehen, die mit ihrem Längs- und Querschnitt an einander gelegt sind, oder noch besser Ketten wie



und ähnliche.

Entsteht bei der Vermischung der einander berührenden Lösungen ein Niederschlag, welcher selbst leitet und elektromotorisch wirkt und sich zugleich absetzt, so ist durch die Strömungen hierbei, welche die

gebildeten flüssigen Zwischenproducte erschüttern, die elektromotorische Kraft der Ketten sehr inconstant (vgl. E. du Bois-Reymond 4 und 5), so dass kaum eine Messung der elektromotorischen Kraft möglich ist. Bei Anwendung einer Lösung von *Kali sulfuratum depuratum* (Schwefelleber) fand Wörm-Müller die elektromotorischen Kräfte:

NaCl (conc.)		CuSO ₄ (conc.)		Schwefelleber (conc.)		NaCl (conc.)	0,45; 0,19
NH ₄ Cl (conc.)	"	"	"	"	"	NH ₄ Cl	0,33; 0,255
H ₂ O	"	"	"	"	"	H ₂ O	0,395; 0,225.

Die erst erwähnten Zahlen wurden erhalten, als der die Kupfervitriol- und Schwefelleberlösung verbindende Heber mit Schwefelleber, die zweiten, als er mit der Kupfervitriollösung gefüllt war. Die verschiedene elektromotorische Kraft in beiden Fällen erklärt sich eben aus dem Niedersinken des gebildeten metallisch leitenden und elektromotorisch wirkenden Schwefelkupfers an der einen oder anderen Stelle.

Kann sich kein solcher Niederschlag bilden, wie in der Kette

H₂O | Schwefelleber (conc.) | K₂SO₄ (conc.) | CuSO₄ (conc.) | H₂O 0,025 D,
so bleibt auch die elektromotorische Kraft constant.

Leiten die gebildeten Niederschläge nicht metallisch und wirken nicht elektromotorisch, so ist die Kraft der Ketten ebenfalls constanter; namentlich wenn jene specifisch leicht sind, so dass sie suspendirt bleiben und durch ihren Absatz zu keinen Störungen Veranlassung geben; so z. B. die Kraft der Ketten

H ₂ O		KOH (2 %)		ZnSO ₄ (1,44 specif. Gew.)		H ₂ O	0,0275
"	"	Hühnereiweiss	"	"	"	"	0,035 ¹⁾ .

e) Elektromotorische Kräfte zwischen zwei Elektrolyten und einem Metall.

901 Wir haben bereits in §. 282 die *pile à oxygène* von Becquerel, bestehend aus zwei in Kalilauge und Salpetersäure tauchenden Platin-

¹⁾ Die Ströme, welche entstehen, wenn man zwischen zwei horizontale, mit dem Galvanometer verbundene Kupferplatten in einen beiderseits durch eine thierische Membran geschlossenen horizontalen Glasring ein Salz bringt, welches sich in dem den Apparat erfüllenden Wasser löst, beruhen auf der ungleichen Dichtigkeit der entstandenen Lösungen, indem die dichtere nach unten sinkt und die Reihenfolge der Leiter von oben nach unten ist: Kupfer, Wasser, verdünnte Lösung, dichtere Lösung, Wasser, Kupfer.

Auch wenn die beiden horizontalen Platten durch vergoldete Messingplatten ersetzt werden, zwischen sie eine Zinkplatte, ein Stück Schwefeleisen oder Kreide oder doppeltkohlensaures Natron gebracht wird und der Apparat in verdünnte Schwefelsäure eingesetzt wird, entsteht ein Strom, der von der grösseren Ansammlung des Gases an der oberen Platte herrührt; siehe Wüllner, Pogg. Ann. 106, 454, 1859 und auch hierüber bereits Galvanismus, 1. Aufl., §. 36.

blechen, erwähnt, in welcher der Strom durch die Flüssigkeiten vom Kali zur Salpetersäure geht.

Wendet man in der Becquerel'schen Kette statt Salpetersäure Schwefelsäure an, so ist die Wirkung viel schwächer und hört bald auf, da sich durch den elektrolytischen Process auf dem in der Schwefelsäure befindlichen Platinblech Wasserstoff abscheidet, der eine der ursprünglichen elektromotorischen Kraft in der Säule entgegenwirkende elektromotorische Thätigkeit ausübt.

Ersetzt man das Kali durch Wasser, so geht der Strom vom Wasser durch seine Berührungsstelle mit der Säure zu letzterer. Ersetzt man die Säure durch Wasser, so geht er umgekehrt vom Kali zum Wasser durch ihre Berührungsstelle. Salzsäure und Schwefelsäure geben mit Wasser einen Strom in derselben Richtung wie Salpetersäure.

Stärkere Ströme, als mit der Becquerel'schen Kette, erhält man mit einem Element aus Platinplatten, die in concentrirte Lösungen von schwefliger Säure oder schwefligsaurem Kali und Salpetersäure oder Chromsäure tauchen. Bringt man in diesen Combinationen zwischen die Salpetersäure und die mit ihr combinirte Lösung verdünnte Schwefelsäure, so bleibt sich die Wirkung gleich; wenn man aber über die Salpetersäure verdünnte Schwefelsäure schichtet und in diese das Platinblech eintaucht, so vermindert sie sich sehr bedeutend¹⁾, indem jetzt der an dem Platinblech durch die elektromotorischen Wirkungen des Stromes abgeschiedene und der ursprünglichen elektromotorischen Erregung entgegenwirkende Wasserstoff nicht mehr oxydirt wird.

Henrici²⁾ hat diese Elektrizitätserregung in der Becquerel'- 902 schen Kette unter verschiedenen Abänderungen und bei Zwischenschaltung verschiedener Lösungen zwischen die Säure und das Alkali untersucht. Er senkte zwei mit Baumwolle umwickelte Platindrähte, welche mit dem Galvanometer in Verbindung standen, in ein Glas, welches eine Lösung enthielt. Die Baumwolle an den Drähten wurde mit verschiedenen Flüssigkeiten getränkt.

Bei folgenden Combinationen ging der Strom der positiven Elektrizität durch die Flüssigkeiten in der Richtung des Pfeiles:

\longleftarrow					
HNO_3	KNO_3	KOH	HNO_3	$\text{Ca(NO}_3)_2$	Ca(OH)_2
$\overline{\text{T}}^3)$	$\text{K}_2\overline{\text{T}}$	HOH	H_2SO_4	CaSO_4	Ca(OH)_2
H_2SO_4	K_2SO_4	KOH	HNO_3	$\text{Ba(NO}_3)_2$	Ba(OH)_2
$\overline{\text{O}}^4)$	$\text{K}_2\overline{\text{O}}$	KOH	$\overline{\text{A}}^5)$	BaA_2	Ba(OH)_2
HJ	KJ	HOH	HCl	BaCl_2	Ba(OH)_2
			HCl	NH_4Cl	NH_3

¹⁾ Matteucci, Compt. rend. 32, 145, 1851; Krönig's Journ. 1, 424. —

²⁾ Henrici, Pogg. Ann. 47, 431, 1889. — ³⁾ Weinsäure. — ⁴⁾ Oxalsäure. —

⁵⁾ Essigsäure.

Von vielen anderen Combinationen erwähnen wir nur folgende. Die Stromesrichtung in den Flüssigkeiten ist durch den Pfeil angegeben.

	→		
Pt	KOH, H ₂ O	Säure	Pt
"	K ₂ S	{ H ₂ O, KOH, Säuren, } Metallsalze	"
"	KFcyl	Metallsalze	"
"	conc. HCl, NaCl	conc. H ₂ SO ₄	"
"	CuSO ₄ , ZnSO ₄	verd. H ₂ SO ₄	"
"	{ CuSO ₄ , conc. H ₂ SO ₄ , Cu(NO ₃) ₂ }	conc. HNO ₃	"
"	CuSO ₄	CaCl ₂	"
"	NaCl	ZnCl ₂	"
"	{ KCl, NaCl, ZnCl ₂ , Fe ₂ Cl ₆ , HCl }	AuCl ₃	"
"	KCl, NaCl, HN ₄ Cl	PtCl ₄	"
"	K ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	"
"	NH ₃	CuSO ₄	"
"	KNO ₃	Cu(NO ₃) ₂	"
"	HCl, HNO ₃ , A	AgNO ₃	Pt ¹⁾
Zn, Cu, Pb	{ H ₂ SO ₄ , NH ₃ , KOH, NH ₄ Cl, Na ₂ SO ₄ }	Wasser	Zn, Cu, Pb
Ag, Au	NH ₃ , HCl	Wasser	Ag Au
Kohle	NH ₃	Wasser	Kohle
Graphit	Wasser	NH ₃ , H ₂ SO ₄	Graphit
Zn	Wasser	K ₂ S	Zn
Cu	K ₂ S	Wasser	Cu ²⁾
Zn, Pb, Fe	{ Saure Lösungen ihrer salpetersauren Salze }	{ Neutrale Lösungen ihrer Salze }	Zn, Pb, Fe
Sn	Sn(SO ₄)(sauer)	Sn(SO ₄)(neutral)	Sn
Zn, Fe	ZnSO ₄ , FeSO ₄ (neutral)	ZnSO ₄ , FeSO ₄ (sauer)	Zn Fe
Au	Königswasser	HNO ₃	Au
Au	HNO ₃ mit AuCl ₃	HNO ₃	Au ³⁾
Cu, Pt, Zn	CaCl ₂	verd. HNO ₃	Cu Pt Zn
Cu, Fe, Pb, Sn, Ag	{ conc. H ₂ SO ₄ }	{ HNO ₃ }	{ Cu, Fe, Pb, Sn, Ag ⁴⁾ }
Au	HCl	HNO ₃	Au
Fe	H ₂ SO ₄	HNO ₃	Fe
Ag	KFcyl	AgNO ₃	Ag
Ag	KCy	AgNO ₃	Ag
Ni, Bi, Pt, Hg, Pd, Sb, Fe, C, Ag, Zn, Cu, Cd, Sn	{ KCy }	{ HNO ₃ }	{ Ni, Bi, Pt, Hg, Pd, Sb, Fe, C, Ag, Zn, Cu, Cd, Sn ⁵⁾ }

¹⁾ Walker, Pogg. Ann. 4, 321, 1825; Fechner's Lehrb. S. 451, 1829. —

²⁾ Poggendorff, Isis 1821, Heft 9, S. 703. — ³⁾ Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. 41, 14, 1829; Traité 2, 82. — ⁴⁾ De la Rive, Ann. de Chim. et Phys. 39, 297, 1828; Pogg. Ann. 15, 102. — ⁵⁾ Jacobi, Pogg. Ann. 69, 207, 1850.

Von den bei Einschaltung dreier Flüssigkeiten zwischen Metall- 903
platten erhaltenen Resultaten haben wir schon einige angeführt. Wir
schliessen an dieselben nur noch die Beobachtungen von Poggendorff¹⁾.

Ag, Au	NH ₃	H ₂ O	HCl	Ag, Au
C, Graphit	NH ₃	H ₂ O	H ₂ SO ₄	C, Graphit
Zn	H ₂ SO ₄	H ₂ O	H ₂ S	Zn
Cu	K ₂ S	H ₂ O	H ₂ SO ₄	Cu

Auch hier treten oft Umkehrungen der Stromesrichtung ein.

Auch zwischen gleichen Metallen in verschiedenen ver- 904
dünnten Lösungen erhält man Ströme. Nach Walker²⁾ verhält
sich Platin in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure negativ, in
concentrirter Alkalilauge und Kochsalzlösung positiv gegen Platin in den
verdünnteren Lösungen.

Aehnliche Versuche sind in grösserer Ausdehnung von Faraday³⁾
angestellt. Er füllte die beiden Schenkel eines V-förmigen Rohres mit
concentrirten und verdünnten Lösungen und senkte in dieselben Drähte
aus gleichem Metall, welche mit dem Galvanometer verbunden waren.
Es ergab sich dabei:

Metall	Flüssig- keit	Das Metall in der ver- dünnten Flüs- sigkeit ist	Bemerkungen
Cu, Ag, Fe, Pb, Sn, Cd, Zn	NH ₄ O ₃	+	beim Silber kehrt sich oft die Richtung des Stro- mes um
Fe } Cu }	H ₂ SO ₄	+	{stark {schwach
Ag, Cd, Zn	H ₂ SO ₄	0	unregelmässig u. schwach
Pb, Sn	H ₂ SO ₄	—	
Ag, Cu, Pb, Sn, Cd, Zn .	HCl	—	
Fe	HCl	—	bald Umkehrung
Pd, Au, Pt	HCl	0	sehr schwach
Fe, Cu, Pb, Sn, Cd, Zn .	KOH	—	Eisen schwach, Kupfer stärker
Ag, Pd, Au, Pt	KOH	0	

Die verdünnte Salpetersäure enthielt 1 Vol. starke Säure und 2 Vol.
Wasser. Die verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wurden
durch Uebergiessen der concentrirten Säuren in dem einen Schenkel des
Rohres mit Wasser und schwaches Umrühren dargestellt. Bemerkens-

¹⁾ Poggendorff, l. c. — ²⁾ Walker, l. c. — ³⁾ Faraday, Exp. Res.
Ser. 17, §. 1975 u. f., 1840.

werth ist hier das entgegengesetzte Verhalten einiger Metalle in Salpetersäure und Schwefelsäure einerseits und in Kalilauge und Chlorwasserstoffsäure andererseits.

Bei zunehmender Verdünnung finden oft Umkehrungen statt. So ist z. B.:

Kupfer in Salpetersäure ($1/1$) positiv gegen Kupfer in concentrirter Salpetersäure, negativ gegen Kupfer in Salpetersäure ($1/20$);

Kupfer in Salpetersäure ($1/3$) positiv gegen Kupfer in concentrirter und auch in verdünnter Salpetersäure ($1/20$);

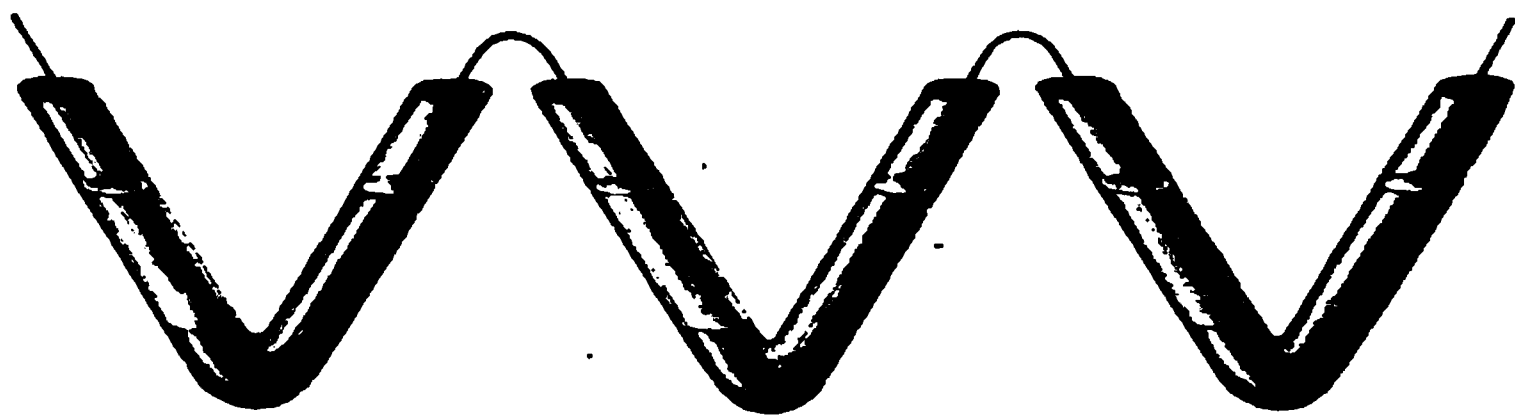
Blei in Schwefelsäure ($1/2$) negativ gegen Blei in concentrirter Schwefelsäure, wie auch gegen Blei in Schwefelsäure ($1/20$);

Eisen und Zinn zeigen in Schwefelsäure diese Eigenthümlichkeit nicht.

Die Zahlen $1/2$, $1/3$, $1/20$ bezeichnen das Verhältniss des Volumens der concentrirten Säure zu dem des zugesetzten Wassers.

Indem Faraday eine Reihe V-förmiger Röhren, Fig. 230, neben einander stellte, deren Schenkel abwechselnd mit verdünnter und concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure gefüllt waren, und diese

Fig. 230.



Schenkel mittelst Metalldrähten verband, konnte er ganze Säulen aufbauen, wie schon Davy Säulen aus Elementen mit einem Metall und zwei Flüssigkeiten construiert hatte.

- 905 Nach Bleekrode¹⁾ geht beim Einsenken von Metallen in verschieden verdünnte Lösungen desselben Metalles, die durch Heber mit einander verbunden sind, der Strom von der concentrirteren zu der ein wenig verdünnteren Lösung bei Cyankupferkalium ($1/5$), Cyanzinkkalium ($1/4$), Cyansilberkalium ($1/4$), salpetersaurem Silber in Cyankalium ($1/5$), Cyanquecksilberkalium ($1/2$); umgekehrt von der verdünnten zur concentrirteren bei $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Cu}\bar{\text{A}}$, ZnSO_4 ($1/3$), $\text{Zn}\bar{\text{A}}$ ($1/3$), ZnCl_2 ($1/4$), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($1/3$), $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$, CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 , CdBr_2 , AgNO_3 ($1/6$), $\text{Ag}\bar{\text{A}}$, Ag_2SO_4 , HgCy_2 , PtCl_4 ($1/4$).

Die Diffusion der Salze allein kann diese Ströme nicht bedingen, da sie dann alle gleiche Richtung haben müssten.

¹⁾ Bleekrode, Pogg. Ann. 142, 611, 1871.

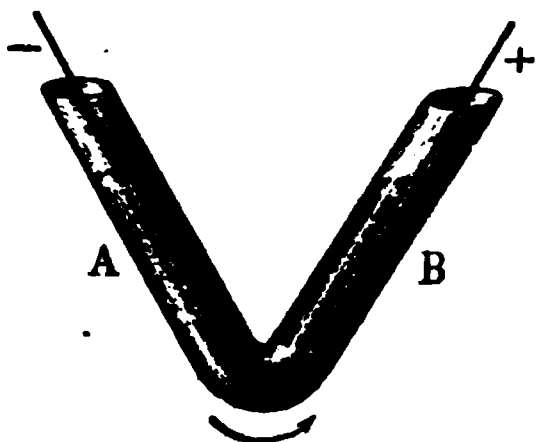
Statt der Lösungen kann man auch zwei verschiedene geschmolzene Substanzen zwischen die beiden gleichen Metalle bringen. 906

Füllt man in den einen der beiden Schenkel eines V-förmigen Rohres, Fig. 231, *A* und *B*

in *A*: Bleioxyd in *B*: Antimonoxyd oder Phosphorsäure,
 „ Chlorkalium, „ Chlorblei, Chlorsilber, Chlorquecksilber,

senkt in beide Schenkel Platindrähte, welche mit den Enden des Galvanometerdrahtes in Verbindung stehen, und schmilzt durch eine unter-

Fig. 231.



gestellte Weingeistlampe die einander berührenden Substanzen, so erhält man einen Strom, der durch das Galvanometer vom Draht in *B* zu dem Draht in *A* fliesst, also dieselbe Richtung hat, wie wenn die Substanz in *A* mit Kalilauge, die in *B* mit Salpetersäure vertauscht wäre. Der Platindraht in dem Schenkel *A* ist demnach elektropositiv gegen den Draht in *B*¹⁾.

Schon §. 283 haben wir erwähnt, dass in diesen Ketten die elektromotorische Kraft zwischen den Metallen und Flüssigkeiten viel grösser ist, als zwischen letzteren. Indess ist die elektromotorische Kraft zwischen den Flüssigkeiten durchaus nicht gegen erstere zu vernachlässigen. Dies geht auch aus den Versuchen von E. du Bois-Reymond, §. 899, Nr. 4, 5, 13, 18, 19, 20 bis 29, sowie aus denen von Worm-Müller, §. 900, hervor. So würde, wenn in der Combination Nr. 7, S. 767 das Wasser wirklich nicht elektromotorisch wirkte, die elektromotorische Kraft der Flüssigkeiten unter einander in der Daniell'schen Kette etwa $\frac{1}{10}$ der Gesamtkraft betragen. 907

Ebenso fand Worm-Müller (l. c.) die elektromotorische Kraft der Säure-Alkali-Kette wie folgt:

<i>P</i>	Pt KOH (<i>n</i>) HNO ₃ (<i>n</i>) Pt				
<i>n</i> =	$\frac{1}{2}$	1	2	4	concentrirte Säure
El. Kraft	0,567	0,65	0,7	1,1	1,595

und

<i>Q</i>	H ₂ O KOH (<i>n</i>) HNO ₃ (<i>n</i>) Pt				
<i>n</i> =	$\frac{1}{2}$	1	2	4	concentrirte Säure
El. Kraft	0,183	0,257	0,283	0,315	0,435

Nehmen wir einmal an, dass die Spannungen der letzten Reihe nur der elektromotorischen Kraft zwischen den beiden Lösungen des Kalis und der Salpetersäure zukommen, so giebt die Differenz der Werthe *P* und *Q* die Summe der Erregungen des Platins durch das Kali und die Salpetersäure, die man auch in gleicher Weise unter derselben Annahme erhält, wenn man zwischen die beiden das Platin berührenden Flüssigkeiten Wasser zwischenschaltet.

¹⁾ Dulk und Moser, Dove's Rep. 2, 115, 1838.

Enthalten die das Metall berührenden Lösungen denselben Stoff, sind aber verschieden concentrirt, so ändert sich die elektromotorische Kraft hierdurch bedeutend, sowohl in Folge der schon erwähnten Aenderung der elektromotorischen Kraft zwischen den Lösungen, als auch der Aenderung der Kraft an der Contactstelle mit den Metallen. So ergeben z. B. die Ketten

1) Zn (amalg.) | H_2SO_4 ($1/2$) | H_2SO_4 ($1/n$) | Zn (amalg.)

$n =$	4	8	16	32		
El. Kraft =	0,0143	0,0238	0,0457	0,05	$1/5$	$1/2$
					0,0123	0,013

2) Zn (amalg.) | NaOH ($1/2$) | NaOH ($1/n$) | Zn (amalg.)

$n =$	4	8	16	32		
El. Kraft =	0,0262	0,0524	0,138	$> 0,426$	$1/2$	$1/5$
					— 0,0524	— 0,0957

3) Zn (amalg.) | NaOH ($1/n$) | $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ ($1/m$) | Zn (amalg.)

$n = 1/2; m =$	2	4	8	16	32	64		
El. Kraft =		0,343	0,331	0,317	0,305	0,309	0,319	$1/5$
								0,382
$m = 1/2; n =$	2	4	8	16	32	64		
El. Kraft =		0,352	0,31	0,266	0,205	— 0,390	— 0,429	$1/5$
								0,47

Selbstverständlich, selbst ohne die angestellten Versuche, ist es, dass, wenn in einer Kette aus einem Metall und zwei Flüssigkeiten (Zn amalg. | NaOH | $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ | Zn amalg.) zwischen die Flüssigkeiten Lösungen der aus beiden entstehenden Salze ($1/2 \text{Na}_2\text{SO}_4$) eingefügt werden, die Aenderungen der elektromotorischen Kraft dieselben sind, wie bei Einschaltung derselben Salzlösungen zwischen dieselben Flüssigkeiten in einer reinen Flüssigkeitskette, da die gesammte elektromotorische Kraft der Kette gleich der Summe aller Kräfte an den einzelnen Contactstellen ist.

Wir führen nunmehr eine Anzahl weiterer quantitativer Bestimmungen an.

Bestimmungen von A. Eccher¹⁾.

908 Für verschieden concentrirte Lösungen, nach der Methode von Bosscha. Die Lösungen waren in Glaskästen durch Thonplatten getrennt.

Platinelektroden in Platinchlorid. Concentrirte Lösung S, specif. Gew. 1,210.

Wasser S	$\frac{1}{4096}$ S $\frac{1}{2048}$ S	$\frac{1}{4096}$ S $\frac{1}{1024}$ S			
$E = 2,856$	0,119	0,239			
$\frac{1}{512}$ S und $\frac{1}{256}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	S	
$E =$	0,122	0,370	0,588	0,829	1,050
$\frac{1}{8}$ S und $\frac{1}{1024}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	S
$E =$	0,840	0,590	0,357	0,115	0,114
S und $\frac{1}{1024}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{2}$
$E =$	1,158	0,929	0,704	0,462	0,231
					0,116

Strom vom Wasser durch das Diaphragma zur Lösung, bez. von der concentrirteren Lösung zur verdünnteren.

¹⁾ Eccher, N. Cimento [3] 5, 5, 1879; Beibl. 3, 517. Die Versuche sind bereits im Jahre 1865/66 in Berlin ausgeführt.

Cadmiumelektroden in schwefelsaurem Cadmium. Concentrirte Lösung S, specif. Gew. 1,215. Wasser | S, $E = 0,546$.

$\frac{1}{32}$ S und $\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	S	$\frac{1}{2}$ S und $\frac{1}{32}$	$\frac{1}{8}$	S
$E = 0,037$	0,110	0,186	0,148	0,074	0,040
S und $\frac{1}{32}$			$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{2}$ S	
			0,190	0,115	0,038

Strom vom Wasser, bez. der verdünnteren Lösung zur concentrirteren.

Zinn in Zinnchlorür. Concentrirte Lösung S, specif. Gew. 1,617. Wasser | S, $E = 1,617$.

$\frac{1}{32}$ S und $\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	1 S	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{8}$	S	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{2}$ S
$E = 0,060$	0,189	0,310	0,126	0,062	0,190	0,295	0,168	0,052

Strom von der concentrirteren Lösung zur verdünnteren, bez. zum Wasser.

Kupfer in Kupfervitriol. Concentrirte Lösung S, specif. Gew. 1,175. Wasser | S, $E = 0,483$.

$\frac{1}{32}$ S und $\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	S	$\frac{1}{4}$ S und $\frac{1}{32}$	$\frac{1}{8}$	S	S und $\frac{1}{32}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{2}$
0,052	0,163	0,260	0,162	0,050	0,104	0,257	0,160	0,051

Strom vom Wasser, bez. der verdünnteren Lösung zur concentrirteren.

Zink in Zinkvitriol. Wasser | S, $E = 1,176$.

$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	S	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	S
0,136	0,070	0,200	0,333	0,470	0,200	0,064	0,068	0,192	0,325
$\frac{1}{8}$ S und $\frac{1}{256}$					S und $\frac{1}{512}$				
$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	S	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{2}$	
0,340	0,206	0,670	0,135	0,200	0,588	0,456	0,320	0,190	0,068

Strom von der verdünnteren Lösung zur concentrirteren, bez. zum Wasser.

Nach diesen Versuchen bleibt bei gleichem Verhältniss zwischen dem Grad der Verdünnungen beider Lösungen die elektromotorische Kraft constant oder, wenn eine Lösung constant bleibt, die Verdünnung der anderen in geometrischer Progression wächst, so steigen die elektromotorischen Kräfte in arithmetischer Progression.

Die Ströme sind indess bei Platin und Zinn in Bezug auf die Concentration der Lösungen denen beim Cadmium, Kupfer, Zink im Allgemeinen entgegengesetzt gerichtet. Umkehrungen der Stromesrichtung zeigen sich bei Platin und Zink bei Steigerung der Verdünnung bis zum reinen Wasser. Dies zeigt noch mehr folgende Tabelle, welche die ersten Ausschläge der Galvanometernadel beim Einsenken der Elektroden enthält. Das Zeichen + giebt den Strom von der concentrirten zur verdünnten Lösung durch das Diaphragma, das Zeichen — den entgegengesetzten Strom an.

Zink in schwefelsaurem Zink.

S und $\frac{1}{32768}$	$\frac{1}{8192}$	$\frac{1}{2048}$	$\frac{1}{1024}$	$\frac{1}{512}$
+ 70	+ 54	+ 19	— 15	— 28
$\frac{1}{2}$ S und $\frac{1}{16384}$	$\frac{1}{8192}$	$\frac{1}{4096}$	$\frac{1}{2048}$	$\frac{1}{1024}$
+ 51	+ 43	+ 15	— 15	— 24
$\frac{1}{4}$ S und $\frac{1}{16384}$	$\frac{1}{8192}$	$\frac{1}{4096}$	$\frac{1}{2048}$	
+ 41,8	+ 14	— 13	— 26	

In einem Element Zink, saures Wasser, Zinkvitriol, Zink geht der Strom von der Säure zum Zinkvitriol; wird das saure Wasser durch reines Wasser ersetzt, so fliesst er umgekehrt mit grösserer elektromotorischer Kraft ¹⁾).

Es mag dahingestellt bleiben, ob die Umkehrungen der Stromesrichtungen bei den Lösungen der Chloride des Zinns und Platins auf eine mit wachsender Verdünnung fortschreitende Dissociation, bei den Zinksalzen bei grösseren Verdünnungen ebenfalls auf die etwaige Dissociation und Einwirkung auf die Elektroden zu schreiben ist.

Bestimmungen von H. F. Weber.

- 909 H. F. Weber ²⁾ theilte einen parallelepipedischen Glastrog durch eine Thonplatte in zwei Hälften, die mit verschiedenen concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd gefüllt wurden. Dieselben enthielten in 1 ccm bezw. I 0,1676, II 0,2301, III 0,2858, IV 0,3213 g wasserfreies Salz. In die Lösungen wurden amalgamirte Zinkplatten gestellt und die elektromotorische Kraft mit dem Kreiscompensator von du Bois-Reymond bestimmt. In elektromagnetischem Maasse ($D = 11,02 \cdot 10^{10}$) lässt sich die elektromotorische Kraft sehr annähernd durch die Formel

$$E = a \{ (z_2 - z_1) (1 + b [z_2 + z_1]) \} 216,1 \cdot 10^4$$

darstellen, wo z_1 und z_2 die Concentrationen an der Anode und Kathode, $a = 371,57$, $b = 0,782$ sind.

Bestimmungen von J. Moser ³⁾.

- 910 Der Strom geht von der verdünnteren zur concentrirteren Lösung in Lösungen von schwefelsaurem, salpetersaurem, essigsäurem Zink.

¹⁾ In Betreff zweier älterer ausgedehnter und mühevoller Arbeiten von Lenz und Saweljew (Bulet. de St. Petersb. 5, 1, 1844; Pogg. Ann. 67, 497, 1846) u. E. Becquerel (Ann. de Chim. et Phys. [8] 48, 200, 1856) müssen wir auf die Originalarbeiten verweisen, da leider nicht immer reine Substanzen verwendet wurden oder die Polarisation nicht völlig eliminirt war. So würde z. B. aus den Zahlen von Lenz folgen, dass die Polarisation von Platin durch Chlor Null wäre. Auch eine grosse Reihe von Bestimmungen von C. Becquerel über elektromotorische Kräfte, bei denen die Lösungen durch einen dünnen Riss in einer Glasröhre getrennt waren, dürfte in Folge dessen nicht einwurfsfrei sein (vergl. Compt. rend. 77, 1130, 1873; 81, 803, 849, 1875; 82, 1007, 1876). — ²⁾ H. F. Weber, Wied. Ann. 7, 473, 1879. — ³⁾ J. Moser, Wied. Ann. 3, 216, 1878.

Zinkchlorid, schwefelsaurem, salpetersaurem Kupfer, Eisenchlorid, salpetersaurem, essigsaurem Silber u. s. f. mit Platten des entsprechenden Metalls. Da beim Contact concentrirter und verdünnter Lösung alle möglichen Uebergänge entstehen, ist von vornherein klar, dass bei der Einschaltung einer beliebig concentrirten Lösung zwischen zwei anderen keine andere elektromotorische Kraft, als bei ihrer directen Berührung entstehen kann ¹⁾.

Nach H. von Helmholtz (vgl. Bd. II.) ist die elektromotorische Kraft derartiger Ketten nur vom Verhältniss der Verdünnungen, nicht von ihrem absoluten Werth abhängig, was die Versuche bestätigen. Danach kann man das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte bei Anwendung verdünnter Lösungen von einfachem und doppeltem Salzgehalt als „elektromotorische Verdünnungsconstante“ bezeichnen. Sie ist nach Versuchen von J. Moser und J. Miesler ²⁾ in Millivolts für die Salze folgender Säuren und Metalle:

	Acetat	Sulfat	Nitrat	Chlorid	Bromid	Jodid
Cd	1,5	2,8	—	—	—	—
Cu	2,3	3,6	—	—	—	—
Pb	2,6	—	8,3	—	—	—
Zn	5,9	—	11,6	13,4	11,9	10,4
Ag	10,7	12,0	16,2	—	—	—

Bestimmungen von J. von Hepperger ³⁾.

Mittelst des Capillarelektrometers wurde die elektromotorische Kraft 911 verschieden concentrirter Zinkvitriollösungen zwischen Zinkelektroden und Kupfervitriollösungen zwischen Kupferelektroden untersucht. Gegen eine 1 procentige Lösung ist dabei die elektromotorische Kraft E :

	10	5	10	15	20	25	30	40	50	60	(conc.)
Zinkvitriol E	—	—	11	—	18	—	21	25	31	37	41
Kupfervitriol E	13	18	21	24	26	27	—	—	—	—	29

Als Einheit dient $\frac{1}{1000} D$. Der Strom geht von der verdünnteren zur concentrirteren Lösung.

Zwischen Quecksilberelektroden ist die elektromotorische Kraft zwischen einer 10 procentigen resp. 30- oder 50 procentigen Zinkvitriollösung — 20 und 0.

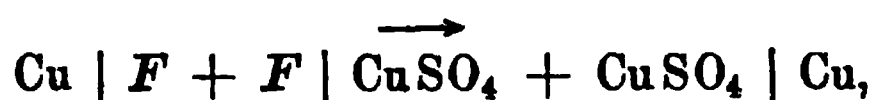
Bestimmungen von Kittler ⁴⁾.

Die Potentialdifferenzen wurden mittelst des Elektrometers bestimmt. 912 Die Flüssigkeiten waren durch Heber mit Capillarröhren an den Enden verbunden. Sind bei Anwendung dreier Flüssigkeiten F_1 , F_2 , F_3 die

¹⁾ Vergleiche auch die Versuche von Paalzow, §. 281. — ²⁾ J. Moser, Wien. Ber. 94 [2], 115, 1886; Beibl. 11, 164; J. Miesler, Wien. Ber. 95 [2], 642, 1887; 96 [2], 182, 1887; Beibl. 11, 723, 788. — ³⁾ J. von Hepperger, Wiener Anzeiger 1880, Nr. 18, S. 148; Beibl. 4, 898. — ⁴⁾ Kittler, Wied. Ann. 12, 572, 1881; 15, 391, 1882.

elektromotorischen Kräfte $a = M | F_1 + F_1 | F_2 + F_2 | M$; $b = M | F_2 + F_2 | F_3 + F_3 | M$ und $c = M | F_3 + F_3 | F_2 + F_2 | M$ und ist $a - b = c$, so folgen die Flüssigkeiten dem Spannungsgesetz. Als Metalle wurden sorgfältig gereinigte Silberbleche, Kupferdrähte, auch zuweilen amalgamirtes Stangenzink verwendet.

So verhalten sich die Lösungen von NH_4Cl , KCl , NaCl , NiCl_2 sowohl für verschieden procentige Lösungen desselben Chlorids, wobei der Strom im Inneren des Elementes von der schwereren zur leichteren Lösung desselben Chlorids geht, wie auch verschiedener Chloride. Ist F die Lösung eines Chlorids, F_2 destillirtes Wasser oder CuSO_4 -Lösung, so geht der Strom vom Chlorid zu letzterem. In der Combination $\text{Ag, Cu} | F + F | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Ag, Cu}$ geht der Strom vom Chlorid zur Säure, ist das Metall amalgamirtes Zink, umgekehrt; wird die Schwefelsäure in der ersten Combination mit Ag oder Cu durch Chlorwasserstoffsäure ersetzt, so fließt er, wenn die Chloridlösung F concentrirt ist, zu HCl , wenn F verdünnt ist, umgekehrt. Setzt man ferner in der Combination



wo die Kupfervitriollösung 0,6 Gewthle. CuSO_4 auf 100 Gwthle. Wasser enthält, nach einander für F die concentrirten wässrigen Lösungen der in folgender Tabelle aufgeführten Salze, so sind die elektromotorischen Kräfte gegen die eines Daniell'schen Elementes: amalgamirtes, chemisch reines Stangenzink in verdünnter Schwefelsäure (specif. Gew. 1,073 bei 16°), chemisch reiner Kupferdraht in concentrirter Kupfervitriollösung:

NH_4Cl	KCl	LiCl	CaCl_2	NaCl
0,318	0,315	0,308	0,304	0,302
SrCl_2	MgCl_2	BaCl_2	MnCl_2	NiCl_2
0,290	0,275	0,251	0,247	0,231

Bei Ersatz der Kupfervitriollösung durch destillirtes Wasser bleibt die Reihenfolge bestehen. Mit der Verdünnung der Lösungen der Salze nimmt die elektromotorische Kraft beider Reihen von Combinationen ab; am stärksten bei NH_4Cl , am wenigsten bei NiCl_2 .

In den Combinationen geht der Strom vom Chlorid zur Kupfervitriollösung bzw. zu der verdünnteren Lösung; dabei gilt das Volta'sche Spannungsgesetz für die Lösungen in beiden Reihen.

In den folgenden Combinationen $\text{Cu} | \text{Fl} + \text{Fl} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu}$ sind die elektromotorischen Kräfte andere:

CaCl_2	SrCl_2^*	LiCl	MgCl_2	MnCl_2
0,335	0,334	0,323	0,321	0,294
NH_4Cl^*	NaCl	KCl	NiCl_2^*	BaCl_2^*
0,288	0,287	0,286	0,265	(0,254)

Bei den mit einem Asterisk bezeichneten Combinationen ist das specifische Gewicht der Schwefelsäure 1,083, bei den übrigen 1,067.

Mit der Verdünnung nimmt hier die elektromotorische Kraft noch stärker ab, als bei Anwendung von Kupfersulfat. Der Strom geht vom Chlorid zur Säure; bei sehr verdünnten Lösungen aber von der Säure zum Chlorid. Das Spannungsgesetz gilt für diese letzten Reihen nicht. Das Kupfer kann auch durch Silber ersetzt werden.

Ebensowenig gilt es für die Combinationen der Chloride NH_4Cl , KCl , NaCl und NiCl_2 mit HCl , wo ebenfalls der Strom von der concentrirteren Lösung zur Salzsäure, bei verdünnteren Lösungen umgekehrt fließt.

In der Kette $\text{CuSO}_4 \mid F + F \mid \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{CuSO}_4$, wo das specifische Gewicht der Lösung von CuSO_4 1,003, das der Schwefelsäure 1,0671, F eine Chlormetalllösung ist, nimmt die elektromotorische Kraft E mit Verdünnung der Lösung F ab, ebenso wie die elektromotorische Kraft E' der Combination $\text{Cu} \mid F + F \mid \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$. So ist sie z. B., wenn G die Gewichtsmenge KCl in 100 Gewthln. der Lösung F ist:

$G =$	84,2	20,0	12,0	5	2	0,5	0
$E =$	0,080	0,078	0,067	0,060	0,043	0,022	— 0,074
$E' =$	0,315	0,262	0,235	0,199	0,168	0,128	0,047

Aehnliches gilt für die anderen Chloride.

Bei den Combinationen $\text{Zn} \mid \text{Fl}_2 + \text{Fl}_2 \mid \text{Fl}_1 + \text{Fl}_1 \mid \text{Zn}$, wo Fl_1 , Fl_2 verschiedene concentrirte Zinkvitriollösungen bezeichnen, geht der Strom von der verdünnten zur concentrirten Lösung; ist aber Fl_1 durch Wasser ersetzt, von der Zinkvitriollösung zum Wasser (vgl. Eccher, S. 777).

Bestimmungen von Pagliani¹⁾.

Nach der Compensationsmethode unter momentaner Schliessung der 913 Hauptsäule und darauf des zu messenden Elementes. Als Vergleichskette dient ein Kittler'sches Normal-Daniell. Die leichteren Flüssigkeiten befanden sich in einem ∞ -förmigen Rohr, dessen nach unten gerichteter Schenkel sich mittelst Paraffin auf den einen Schenkel eines U-förmigen, die schwerere Flüssigkeit enthaltenden Schenkels einsetzte. Die Flüssigkeiten waren durch ein Diaphragma von Pergamentpapier geschieden, welches die elektromotorische Kraft nicht ändert. In dieselben tauchten mit Salpetersäure, heissem Wasser und Alkohol gewaschene, einen Augenblick an die Luft gebrachte Platindrähte. Die elektromotorische Kraft ist demnach $\text{Pt} \mid \text{Fl}_1 + \text{Fl}_1 \mid \text{Fl}_2 + \text{Fl}_2 \mid \text{Pt}$. 88 Combinationen wurden so untersucht.

Für die Richtung der Ströme lässt sich keine allgemeine Regel geben; zwischen den Sulfaten von K, Na, Li, Mg, Cd, ebenso von Zn und Cu geht der Strom vom ersten zum letzten. Mit wachsender Concentrationsdifferenz nimmt die elektromotorische Kraft zu. Bei Combinationen von Sulfaten mit concentrirten Lösungen von Schwefelsäure wächst die Kraft mit der Verdünnung der letzteren; bei verdünnten Lösungen der Säure nimmt sie mit Verdünnung der Salzlösung ab. Kupfervitriol-

¹⁾ Pagliani, Atti della R. Accad. di Torino 21, 518, 1886; Beibl. 10, 710.

lösung (16,6 Proc.) giebt mit abnehmend concentrirten Lösungen von Schwefelsäure steigende Kräfte, bis zum Gehalt der letzteren von 11 Proc. Darunter ändert sich die Kraft wenig. Die Kraft zwischen 16,6 procentiger Kupfervitriollösung und 15,3 procentiger Schwefelsäure ist 0,106 Volts (also nahe $\frac{1}{10}$ des Daniell'schen Elementes).

Der Volta'schen Spannungsreihe folgen die Sulfate von K, Na, Mg — K, Mg, Co — K, Li, Al — K, Ni, Al — Na, Fe, Zn — Na, Mg, Cu — Na, Zn, Cu — Na, Cu, Co — Na, Zn, Al — Li, Fe, Mn — Li, Fe, Zn — Li, Mn, Zn — Li, Ni, Cu — Li, Fe, Co — Li, Mn, Co — Li, Zn, Al — Li, Co, Al — Ni, Mn, Cd — Ni, Mn, Zn — Ni, Mn, Al — Ni, Co, Al — Fe, Mn, Zn — Fe, Mn, Co — Fe, Cd, Co — Fe, Zn, Co — Fe, Cu, Co — Cd, Zn, Al; ebenso je die vier Sulfate von K, Na, Mg, Cu — Na, Fe, Zn, Co — Li, Fe, Mn, Zn — Li, Fe, Mn, Co.

Etwa 20 andere Gruppen folgen dem Spannungsgesetz sehr annäherungsweise, andere entfernen sich etwas weiter davon. Bei geeigneten Concentrationen würde zwischen den Lösungen der Sulfate von K, Na, Li, Mg, Ni, Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Co, Al der Strom im Element von jedem Salz zum folgenden gehen.

Die kleinsten elektromotorischen Kräfte ergeben sich zwischen den concentrirten Lösungen, die grössten zwischen den Salzen, welche recht verschiedene Löslichkeit besitzen (Na_2SO_4 und K_2SO_4). Dass sich Doppelsalze beim Contact der Lösungen bilden, ist möglich, da z. B. die elektromotorischen Kräfte der Sulfate von Mg, Zn, Cu mit dem Sulfat von K_2 , deren Doppelsalze bekannt sind, nahe einander gleich (0,098 — 0,095 Volts), und ebenso die Verbindungswärmen der Salze 23 920 — 22 990 nahe gleich sind. Ebenso sind die Lösungswärmen der Doppelsalze nahe dieselben. Indess ist die elektromotorische Kraft $\text{K}_2\text{SO}_4|\text{MnSO}_4$ grösser, 0,178, die Bildungswärme kleiner, 13 810, so dass diese Relation nicht überall besteht ¹⁾.

f) Zwei Elektrolyte und zwei Metalle.

914 Die Daniell'sche, Bunsen'sche, Grove'sche Kette haben wir schon §. 284 erwähnt.

Eine Reihe anderer Versuche über die Richtung der Ströme bei den Combinationen zweier Flüssigkeiten und zweier Metalle enthält die folgende Tabelle von Jacobi ²⁾. In derselben ist das elektrische Verhalten des in der oberen Reihe verzeichneten, in Cyankaliumlösung befindlichen Metalles gegen die verschiedenen, in verticaler Reihe verzeichneten, in Salpetersäure eingesenkten Metalle angegeben.

¹⁾ Bestimmungen von Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 128, 1889 und von Negbaur, Wied. Ann. 44, 738, 1891, dienen wesentlich zur Prüfung der theoretisch abgeleiteten Gesetze; wir werden sie deshalb erst im zweiten Bande im theoretischen Schlusscapitel besprechen. — ²⁾ Jacobi, Pogg. Ann. 69, 211, 1846.

C y a n k a l i

		C y a n k a l i														Gusseisen	Kohle
		Zn	Cu	Cd	Sn	Ag	Ni	Sb	Pb	Hg	Pd	Bi	Fe	Pt			
S a l p e t e r s ä u r e	Zn	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	Cu	+	+	+	+	+											
	Cd	+	+	+	+	+											
	Sn	+	+	+	+	+											
	Ag	+	+	+	+	+											
	Ni	+	+	+	+	+	+										
	Sb	+	+	+	+	+	+	+									
	Pb	+	+	+	+	+	+	+	+								
	Hg	+	+	+	+	+	+	+	+	+							
	Pd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+						
	Bi	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
	Fe																
	Pt																
	Guss- eisen	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	Kohle																

Ferner ist Gold in Cyankalium positiv gegen Platin und Kohle in Salpetersäure, auch bei Trennung der Lösungen durch Kochsalzlösung; Silber in Cyankalium negativ gegen Zink in Zinkvitriol und verdünnter Schwefelsäure, positiv gegen Kupfer in Kupfervitriol.

Bemerkenswerth sind auch hier die Umkehrungen der Stellung.

Während z. B. in der einfachen Combination Zink, verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure, Kupfer oder Silber, das Zink positiv ist, und auch in der Daniell'schen Kette Zink in verdünnter Schwefelsäure positiv gegen Kupfer in Kupfervitriol ist, ist es in Salpetersäure negativ gegen Kupfer und Silber in Cyankaliumlösung.

Solche Umkehrungen sind auch folgende: Bei Combinationen von Zink und Zinn, Zinn und Blei in Kalilauge und Schwefelsäure ist das in Kalilauge befindliche Metall positiv. Dagegen ist Zink in verdünnter Schwefelsäure positiv gegen Platin in Kalilauge, und auch Zink in Kalilauge positiv gegen Platin in verdünnter Schwefelsäure ¹⁾.

Eben solche Umkehrungen der Stromesrichtung beobachtet man 915 beim Contact zweier verschiedener Metalle mit verschiedenen concentrirten Lösungen derselben Substanz.

Durch Einsenken von Metalldrähten, die mit den Enden des Galvanometerdrahtes verbunden waren, in die beiden, mit verschiedenen concentrirten Lösungen gefüllten Schenkel eines V-förmigen Rohres fand z. B. Faraday ²⁾:

¹⁾ Faraday, Exp. Res. Ser. 8, §. 938 u. f., 1834. — ²⁾ Faraday, Exp. Res. Ser. 17, §. 1994 u. f., 1840.

	I	II	I. In conc., II. in verd. L. I ist	I. In verd., II. in conc. L. I ist
Kalilösung	Zink	Zinn, Cadmium, Blei	+	+
"	Zinn	Cadmium	+	+
"	Cadmium	Blei	stark +	schwach +
Schwefelsäure	"	Eisen, Zinn	+	+
"	Zinn	Eisen, Kupfer, Silber	+	+
"	Eisen	Kupfer, Silber	schwach +	stark +

Von den Metallen Silber, Kupfer, Eisen, Blei, Zinn ist jedes in verdünnter Salpetersäure positiv gegen alle anderen, in concentrirter Säure befindlichen Metalle. — Dasselbe gilt von den Reihen: Zink, Zinn, Cadmium, Blei einerseits und Zink, Zinn, Eisen und Blei andererseits.

916 Unter den quantitativen Bestimmungen der elektromotorischen Kräfte der Elemente aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten erwähnen wir die folgenden:

Bestimmungen von Poggendorff¹⁾.

a) Nach der Compensationsmethode:

	$D = 100$
Eisen in Schwefelsäure (mit 49 fachem Gewicht Wasser) und Kupfer in concentrirter Kupfervitriollösung	46,1
Kupfer in Kupfervitriollösung und Platin in Salpetersäure (specif. Gew. 1,34)	71,1
Eisen in Schwefelsäure und Platin in Salpetersäure	117,7

b) Nach der Ohm'schen Methode²⁾.

Die Intensität der Ströme wurde durch eine Sinusbusssole gemessen. Die Elemente waren nach Art des Daniell'schen Elementes angeordnet, die Flüssigkeiten durch einen Cylinder von porösem Thon von einander getrennt.

	$D = 100$
Grove'sches Element	
Zink in Schwefelsäure ($\frac{1}{4}$), Platin in Salpetersäure (rauchend)	181,2
" " " ($\frac{1}{4}$), " " " specif. Gew. 1,33	167,8
" " " ($\frac{1}{12}$), " " " " " 1,33	160,3
" " " ($\frac{1}{4}$), " " " " " 1,19	155,8
" " " ($\frac{1}{12}$), " " " " " 1,19	151,2
Zink in Zinkvitriol ($\frac{1}{12}$), " " " " " 1,33	155,0
" " Kochsalz ($\frac{1}{12}$), " " " " " 1,33	176,5

¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 70, 60, 1845. Die Reduction auf Volts lässt sich wegen nicht genügender Angaben über die Metalle des Daniell'schen Elementes u. s. f. nicht durchführen. — ²⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 53, 345, 1841.

	<i>D</i> = 100
Daniell'sches Element.	
Zink in Schwefelsäure (1/4), Kupfer in conc. Kupfervitriollösung	100
" " " (1/12), " " " "	90,6
" " " (1/12), " " salpeters. Kupferoxyd . .	92,6

Die Widerstände des Grove'schen und Daniell'schen Elementes verhalten sich bei Anwendung von Schwefelsäure (1/4) etwa wie 2 : 5.

c) Nach der Ohm'schen Methode ¹⁾:

	<i>E</i>
Zink in Schwefelsäure (1/10), Platin in Salpetersäure (specif. Gew. 1,33)	24,73
" " " feste Kohle " "	24,0
" " " (1/5), Platin in rauch. Salpetersäure (sp. Gew. 1,4)	26,68
" " " (1/5), Graphit " "	26,68
" " " (1/5), Gaskohle " "	26,62

d) Nach der Ohm'schen Methode ²⁾:

	<i>D</i> = 100	<i>W</i>
Amalg. Zink in verdünnter Schwefelsäure (1/9), Kohle in Salpetersäure	158,4	6,30
Amalg. Zink in verdünnter Schwefelsäure (1/9), Platin in Salpetersäure (Grove'sches Element)	156,2	5,04
Amalg. Zink in verdünnter Schwefelsäure (1/9), Kohle in Chromsäure	157,4	12,28
Amalg. Zink in verdünnter Schwefelsäure (1/9), Platin in Chromsäure	97,7	8,30
Amalg. Zink in verdünnter Schwefelsäure (1/9), Kupfer in Chromsäure	96,1	6,34
Zink in Kochsalzlösung (1/4), Kupfer in Kupfervitriollösung	100	14,72
Zink und Kupfer in Chromsäurelösung	101,5	5,07

Die Chromsäurelösung enthielt 3 Gewthle. saures chromsaues Kali, 4 Thle. Schwefelsäurehydrat und 18 Thle. Wasser und hatte das specif. Gew. 1,20. Die letzte Combination giebt nicht constante Ströme.

Die Werthe *W* bezeichnen die relativen Widerstände der Elemente.

e) Nach der Compensationsmethode:

¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 54. 427, 1841. — ²⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 57, 101, 1842.

Wiedemann, Elektrizität. I.

50

	$D = 100$ a.	$D = 100$ b.
1. Grove'sche Kette	168	168
2. Platin-Salpetersäure, Schmiedeeisen-Kalilauge ($\frac{1}{6}$) . .	139	—
3. „ Platin-Kalilauge ($\frac{1}{6}$)	73,7	—
4. „ Zink-Kalilauge ($\frac{1}{4}$)	241	—
5. Platin-Schwefelsäure ($\frac{1}{6}$), Platin-Kalilauge ($\frac{1}{7}$) . . .	53,0	47,5
6. „ Schmiedeeisen-Kalilauge ($\frac{1}{7}$) . .	121	114

Die Zahlen $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{7}$ bedeuten, dass in der Lösung auf bezw. 5, 6, 7 Thle. Wasser 1 Thl. kaustisches Kali oder Schwefelsäurehydrat enthalten ist. Die Werthe unter b. in der letzten Beobachtungsreihe wurden unter Anwendung einer Kalilauge, die $\frac{1}{4}$ Kali, einer Schwefelsäure, die $\frac{1}{8}$ concentrirte Säure enthielt, gefunden.

Die Ströme der Combinationen e) 2, 3, 5, 6 nehmen schnell nach der Schliessung, wegen der auftretenden Polarisation, an Intensität ab, so dass die elektromotorische Kraft der Combination 2 bald auf 62,1, die der Combination 6 auf 94,9 sinkt. Die Combination 3 giebt recht constante Ströme und hat eine bemerkenswerth hohe elektromotorische Kraft. Ihrer praktischen Anwendung steht die Bildung von salpetersaurem Kali in dem die Flüssigkeiten trennenden Thongefäss hinderlich im Wege.

f) Bei anderen Versuchen wurde das Verhältniss ¹⁾ der elektromotorischen Kräfte der Daniell'schen und Grove'schen Kette bestimmt. Dasselbe ergab sich

nach der Ohm'schen Methode . . 1 : 1,677 — 1,628

nach der Compensationsmethode . 1 : 1,668 — 1,604

Beide Methoden gaben also dieselben Resultate.

Jacobi ²⁾ hat dasselbe Verhältniss bei verschiedenen Versuchen wie 1 : 1,574 bis 1,675 gefunden.

Bestimmungen von Joule ³⁾.

917 Die Elemente wurden durch ein Galvanometer mit langem Draht geschlossen, ihr Widerstand gegen den des letzteren vernachlässigt, und ihre elektromotorischen Kräfte durch die Ablenkung der Nadel des Galvanometers gemessen. Einzelheiten, die den Grad der Genauigkeit der Resultate erkennen liessen, sind nicht angegeben. Bei einzelnen Combinationen, z. B. wo platinirtes Silber in verdünnter Schwefelsäure dem amalgamirten Zink und Eisen in verschiedenen Lösungen gegenübergestellt wird, tritt auch eine Polarisation ein. Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes (mit verdünnter Schwefelsäure) ist = 100 angenommen.

¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 54, 185, 1841. — ²⁾ Jacobi, Pogg. Ann. 50, 510, 1840 und 54, 347, 1841. — ³⁾ Joule, Phil. Mag. 24, 113, 1844.

Kupfer in Kupfervitriol und

	in Kalilösung	in Kochsalz- lösung	in Glaubersalz- lösung	in verdünnter Schwefel- säure
Amalg. Zink	138	106	104	100
Eisen	66	55	59	49
Kupfer	33	28	8	4

Kupfer in doppelt-chromsaurem Kali mit Schwefelsäure

	in Kalilösung	in Kochsalz- lösung	in Glaubersalz- lösung	in verdünnter Schwefel- säure
Amalg. Zink	—	—	—	116

Kupfer in doppelt-chromsaurem Kali.

Amalg. Zink	—	—	—	79
-----------------------	---	---	---	----

Platin in Salpetersäure.

Kaliumamalgam	302	—	—	—
Amalg. Zink	234	198	187	187
Eisen	169	146	147	140
Kupfer	120	116	92	91
Silber	66	95	78	53
Platin	31	55	17	37

Platin in Bleisuperoxyd mit Schwefelsäure.

Amalg. Zink	277	—	—	—
Eisen	177	—	—	—

Platin in Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure oder Salzsäure.

Amalg. Zink	237	—	—	—
-----------------------	-----	---	---	---

Platin in doppeltchromsaurem Kali mit Schwefelsäure.

Amalg. Zink	207	—	—	161
-----------------------	-----	---	---	-----

Platin in doppeltchromsaurem Kali.

Amalg. Zink	161	—	—	102
-----------------------	-----	---	---	-----

Platinirtes Silber in verdünnter Schwefelsäure.

Amalg. Zink	98	68	—	65
Eisen	—	—	—	17

Eisen in Salpetersäure, amalg. Zink in Kalilösung . . .	220
Coaks „ „ „ „ „ „ . . .	225
Gold „ „ „ „ „ „ . . .	234

Joule folgert aus diesen Versuchen, dass, welches auch das negative Metall sei, die Differenz der elektromotorischen Kräfte bei Zusammenstellung desselben mit zwei positiven Metallen in denselben Lösungen dieselbe bleibe. Dasselbe würde umgekehrt von dem negativen Metall gelten, wenn das positive Metall sich ändert¹⁾. Es folgt dies schon unmittelbar daraus, dass die elektromotorische Kraft die Summe der elektrischen Erregungen der einzelnen zu einer Säule combinirten Metalle und Flüssigkeiten ist.

Bestimmungen von Petruschefsky²⁾.

918 Nach der Fechner'schen Methode, unter Einschaltung eines grossen Widerstandes in den Stromkreis.

Daniell'sches Element	<i>E</i>
a. Mit Schwefelsäure (4 Vol. H_2SO_4 in 100 Thln. Wasser) und amalgamirtem Zink	100
b. Dasselbe mit unamalgamirtem Zink	98
c. Mit Kochsalzlösung und amalgamirtem Zink	105
d. Dasselbe mit unamalgamirtem Zink	101
e. Mit Weinsteinlösung und amalgamirtem Zink	105
f. Dasselbe mit unamalgamirtem Zink	99
Grove's Element mit amalgamirtem Zink	178
Bunsen's " " " "	169
Eisen-Zink- " " " "	172

Die Angaben beziehen sich auf das Maximum der elektromotorischen Kraft, welche diese Elemente während der Dauer ihrer Schliessung zeigen.

Bestimmungen von Fuchs³⁾.

919 Nach seiner Methode (§. 815). Als Einheit des Widerstandes dient die Quecksilbereinheit, als Einheit der Intensität die eines Stromes, welcher in einer Minute 1 ccm Knallgas bei 0° C. und 760 mm Druck entwickelt:

Amalg. Zn	ZnSO_4 ($\frac{1}{3}$)	CuSO_4 ($\frac{1}{5}$) Cu	$E = 12,20$
Amalg. Zn	ZnSO_4 ($\frac{1}{3}$)	CuSO_4 ($\frac{1}{4}$) Cu	$E = 12,18$
Amalg. Zn	H_2SO_4 (spec. Gew. 1,131)	CuSO_4 ($\frac{1}{5}$) Cu	$E = 13,15$
Amalg. Zn	$\text{Zn(NO}_3)_2$ ($\frac{1}{3}$)	$\text{Cu(NO}_3)_2$ ($\frac{1}{2}$) Cu	$E = 12,41$
Amalg. Zn	$\text{Zn(NO}_3)_2$ ($\frac{1}{3}$)	$\text{Cu(NO}_3)_2$ ($\frac{1}{5}$) Cu	$E = 11,91$

Die Brüche bezeichnen, wie viel Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in einem Gewichtstheile der Lösung enthalten sind.

¹⁾ Beetz, Dove's Repert. 8, 340, 1849. — ²⁾ Petruschefsky, Bullet. de St. Pétersbourg, 15, 336, 1857. — ³⁾ Fuchs, Wied. Ann. 11, 799, 1880.

A					D = 100
1. Zn . .	H ₂ SO ₄ verdünnt (spec. Gew. 1,21)	CuSO ₄	Cu	4,21	100
2. Zn . .	H ₂ SO ₄ verdünnt	HNO ₃ (rauchend).	Cu	4,32	103
3. Zn . .	ZnSO ₄	ZnSO ₄	Cu	4,37	104
4. Zn . .	H ₂ SO ₄ verdünnt	ZnSO ₄	Zn	0,17 bis 0,32	4 bis 8
5. Zn . .	H ₂ SO ₄ "	HNO ₃ (sp. Gew. 1,38)	Kohle	7,13	170
6. Zn . .	H ₂ SO ₄ "	HNO ₃ (rauchend) .	Kohle	7,86	187
7. Zn . .	H ₂ SO ₄ "	HNO ₃ "	Pt	7,37	175
8. Cu . .	H ₂ SO ₄ "	HNO ₃ "	Pt	2,99	71,2
9. Kohle	KOH	HNO ₃ "	Kohle	3,59	85,4

Die Bestimmungen geschahen nach der Ohm'schen Methode. Nur wurde bei 3 und 4 in den Stromkreis zweier Kohlen-Zinkelemente die betreffende Combination so eingeschaltet, dass als positive Elektrode die Kupferplatte oder amalgamirte Zinkplatte, als negative die amalgamirte Zinkplatte diente. Die erstere löste sich durch den Strom auf, und Zink setzte sich an der Zinkplatte ab, so dass sich keine elektromotorisch wirkenden Gase abscheiden. Beim Versuch 9 wurde ein Glas mit Kalilauge gefüllt, dahinein ein mit rauchender Salpetersäure gefüllter Thoncyliner gesetzt, und sodann ein mit dem positiven Pol der Säule verbundener Kohlencylinder in die Kalilauge, ein mit dem negativen verbundener in die Salpetersäure gestellt. Der durch die chemische Wirkung des Stromes an der positiven Kohle abgeschiedene Sauerstoff wird zur Bildung von kohlensaurem Kali, der an der negativen abgeschiedene Wasserstoff zur Bildung von Untersalpetersäure verwendet, und so soll bei 3, 4, 9 keine Polarisation stattfinden.

B. Die Elemente wurden in einen Stromkreis eingeschaltet, der eine Tangentenbussole mit sehr langem Draht enthielt. Die elektromotorischen Kräfte entsprachen den an der Tangentenbussole gemessenen Intensitäten.

¹⁾ Buff, Pogg. Ann. 73, 497, 1848.

		D = 100	
I. ¹⁾ Platin in Salpetersäure . . .	{ Zink in verdünnter Schwefelsäure . .	1	178,7
Bunsen'sche Kohle in Salpetersäure		"	0,996
Strahliger Braunstein in Salpetersäure	"	1,086	196
Eisenglanz in Salpetersäure	"	0,624	112,7
Eisendraht, vor dem Löthrohr oxydirt	"	0,981	177,1
Eisendraht, durch eine Wein- geistflamme gezogen . . .	{ Zink in verdünnter Schwefelsäure . .	0,962	173,7
Passiver Eisendraht		"	0,960
Gusseisen	"	0,983	177,5
Kohle in Chromsäure ²⁾ . . .	"	1,092	197,2
II. ³⁾ Bunsen'sches Element		1,817	178
Daniell'sches "		1,020 bis 1,032	100
Bunsen'sches Element mit Eisenchlorid und wenig Salzsäure an der Kohle und mit Schwefelsäure am Zink		1,354	132,8
Bunsen'sches Element mit viel Säure . . .		1,325	130
" Kochsalzlösung " am Zink " wenig Säure und		1,396	137
III. ⁴⁾ Bunsen'sches Ele- ment		1	178
Aluminium, Salpeter- säure	Verdünnte Schwefelsäure,		
Eisen, Salpetersäure	" Aluminium . . .	0,63	112
Aluminium, "	" Eisen	0,56	99,7
Kohle, "	" Zink	0,7 bis 0,85	138
	" Aluminium . . .	0,765	136
IV. ⁵⁾ 1. Grove'sche Kette		1	175,9
2. Bunsen'sche "		0,986	173,6
3. Dieselbe mit Gusseisen statt Kohle		0,966	170,0
4. Dieselbe mit Kohle in Chromsäurelösung		1,023 ⁶⁾	179,6
5. Daniell'sche Kette (am. Zink in verd. Schwefels.)		0,568	100
6. Meidinger'sche Kette (Zink nicht amalgamirt)		0,539	94,8
7. Zink in Salzwasser, Platin in 5fach Schwefelkalium		0,267	47,0
8. " " " Kupfer " "		0,240	42,3
9. " " " Zink " "		0,236 ⁷⁾	41,6
10. Zink und Kupfer in Salzwasser		0,424	74,6
11. " " " " mit Schwefel		0,405 ⁸⁾	71,3

¹⁾ Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 51, 13, 1857. — ²⁾ 100 Thle. Wasser, 12 Thle. zweifach-chromsaures Kali, 25 Thle. Schwefelsäure. — ³⁾ Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 42, 117, 1854. — ⁴⁾ Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, 265, 1857. — ⁵⁾ Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-Bd. 4, 264, 1865—66. — ⁶⁾ Die Chromsäurelösung wie oben. — ⁷⁾ Die Lösungen waren durch Blasen von einander getrennt. Der Strom ging vom Zink durch die Lösung zum anderen Metall und war recht constant. Auf dem Kupfer und Zink bildete sich Schwefelmetall. — ⁸⁾ Bei den Bestimmungen 10 und 11 ist die Polarisation nicht ausgeschlossen. Bei 11 bildet sich auf dem Kupfer Schwefelkupfer.

Bestimmungen von v. Eccher¹⁾.

Durch die von Bosscha abgeänderte Compensationsmethode wurde **921** die elektromotorische Kraft G eines Grove'schen Elementes, welches mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure vom specif. Gew. 1,818 und 5 Thle. Wasser) und Salpetersäure vom specif. Gew. 1,35 gefüllt war, mit der elektromotorischen Kraft E eines Elementes, amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{5}$) und Platin oder Kohle in Eisenchloridlösung verglichen.

Bei einem veränderlichen Gehalt der Eisenchloridlösung von 5 Proc. Salz bis zur völligen Concentration ergab sich constant die elektromotorische Kraft

des Zink-Platin-Eisenchloridelementes	0,923 G
des Zink-Kohle-Eisenchloridelementes	0,890 G

Bei längerer Schliessung nimmt die elektromotorische Kraft der Elemente sehr bedeutend ab. Während z. B. anfangs das Verhältniss der Kräfte des Grove'schen, des Zink-Platin- und des Zink-Kohle-Eisenchloridelementes 100 : 92 : 89 war, betrug dasselbe nach 18 Stunden 112 : 73 : 75, nach weiteren 24 Stunden 102 : 28 : 29. Dabei scheidet sich Eisen auf der Platinplatte ab.

Das Element amalgamirtes Zink-Eisenchlorid-Eisen hat die elektromotorische Kraft 0,310 G , welche schnell abnimmt.

Der Widerstand dieser Elemente ist, gegen den eines Bunsen'schen Elementes gleich Eins, bei 5, 10, 15, 20 Proc. Gehalt der Lösung an Eisenchlorid und concentrirter Lösung gleich 50, 20, 11,66, 4,78, 4,16.

Bestimmungen von Regnault²⁾.

Nach seiner Methode (§. 813). Als Einheit dient die elektromoto- **922** rische Kraft eines Thermoelementes von Kupfer und Wismuth, dessen Löthstellen auf die Temperaturen 0° und 100° C. gebracht worden sind.

¹⁾ v. Eccher, Pogg. Ann. 129, 93, 1866. — ²⁾ J. Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 44, 453, 1855; Compt. rend. 43, 47, 1856; Cosmos 15, 443, 1859. Die Bestimmungen für Thallium und Cadmium, Compt. rend. 64, 611, 1867.

Zink	Schwefelsaures Zinkoxyd (concentrirte Lösung)	Schwefelsaures Cadmiumoxyd (concentrirte Lösung)
"	Dasselbe verdünnt auf $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{100}$	Dasselbe
"	Dasselbe (concentrirte Lösung) . . .	" verdünnt auf $\frac{1}{50}$
"	Dasselbe	" " " $\frac{1}{100}$
"	Verd. Schwefelsäure ($\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{200}$) .	" concentrirte Lösung . . .
"	Salpetersaures Zinkoxyd	Salpetersaures Cadmiumoxyd . . .
"	Chlorzink (conc. u. auf $\frac{1}{50}$ verd.) .	Chlorcadmium
"	Bromzink	Bromcadmium
"	Jodzink	Jodcadmium
"	Chlorzink	Chlorkobalt
"	Salpetersaures Zinkoxyd	Salpetersaures Kobaltoxydul . . .
"	Schwefelsaures Zinkoxyd	Schwefelsaures Nickeloxydul . . .
"	Chlorzink	Chlornickel
"	Salpetersaures Zinkoxyd	Salpetersaures Nickeloxydul . . .
"	Schwefelsaures Zinkoxyd	Schwefelsaures Kupferoxyd . . .
"	Dasselbe	Dasselbe verdünnt auf $\frac{1}{50}$. . .
"	Verdünnte Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$) . . .	Schwefelsaures Kupferoxyd . . .
"	Salpetersaures Zinkoxyd	Salpetersaures "
"	Essigsaures Zinkoxyd	Essigsaures "
"	Ameisensaures Zinkoxyd	Ameisensaures "
"	Chlorzink	Kupferchlorid
"	Schwefelsaures Zinkoxyd	Schwefelsaure Thonerde
"	Verdünnte Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$) . . .	Salpetersäure ($\frac{1}{5}$)
"	" "	Schwefelsaures Quecksilberoxyd . . .
"	Schwefelsaures Zinkoxyd	" Thalliumoxyd
"	" "	" Cadmiumoxyd
"	" "	Schwefelsaure Magnesia

Quecksilber	Jod gelöst in Jodkalium . . .	Jodkalium	Kohle . . .
Cadmium	" " " " . . .	"	" . . .
Zink	" " " " . . .	"	" . . .
Natriumamalgam . . .	" " " " . . .	"	" . . .
Kaliumamalgam . . .	" " " " . . .	"	" . . .

	Mit unamalgamirtem Zink		Mit amalgamirtem Zink	
		$D = 100$		$D = 100$
admium	55	30,7	58	32,3
"	54 bis 56	30,7	—	—
"	49	—	—	—
"	42	23,5	—	—
"	—	—	59	33
"	42	23,5	—	—
"	42	23,5	—	—
"	42	23,5	—	—
"	45	25,1	—	—
obalt	114	63,7	—	—
"	94	52,5	—	—
ickel	127	71,0	—	—
"	109	60,9	—	—
"	131	73,2	—	—
upfer	175	97,7	178	99,4
"	172	98,3	—	—
"	—	—	179	100
"	160	89,4	—	—
"	175	97,7	—	—
"	175	97,7	—	—
"	175	97,7	—	—
luminium	35	19,5	—	—
atin	310	173,2	—	—
oble	220	125,7	—	—
hallium	63	—	—	—
admium	55	—	—	—
agnesium	81	—	—	—

		Brom an Stelle des Jod		Chlor desgleichen	
	$D = 100$		$D = 100$		$D = 100$
102	57,0	161	89,9	180	100,5
182	101,4	—	—	—	—
216	121	280	156	346	199
381	213	465	260	506	283
386	216	471	263	512	286

	D = 100	
Zinkamalgam ($\frac{1}{20}$ Zink), schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfer (Wheatstone's Element) mit Porcellan-cylinder	178	99,3
Dasselbe (Cylinder von Pfeifenerde)	149	13,2
" " " Blase	131	73,2
" " " Buchenholz	72	40,2
Kaliumamalgam ($\frac{1}{150}$ bis $\frac{1}{1500}$), Kochsalz, Platinchlorid, Platin	415 bis 417	232,3 ¹⁾

Die Aenderung der elektromotorischen Kraft der Wheatstone'schen Elemente mit der Natur des porösen Cylinders hängt wahrscheinlich von der Ablagerung von Kupfer in den Poren desselben ab. — Trennt man das Amalgam von der Kupferlösung durch zwei Thoncylinder, in deren Zwischenraum Lösung von Zinkvitriol gegossen wird, so ist, selbst bei Aenderung des Gehaltes des Amalgams an Zink von $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{400}$, die elektromotorische Kraft 178 bis 177, gleich der des Daniell'schen Elementes.

Bestimmungen von Beetz nach der Poggendorff'schen
Compensationsmethode.

923 a. ²⁾ Von den directen Beobachtungen wollen wir nur folgende anführen, bei denen die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette = 37,26 gesetzt ist. Die verwendeten Substanzen waren alle chemisch rein.

A	E	D = 100
1. Cu, CuSO ₄ , H ₂ SO ₄ verdünnt, Zn	21,22	100
2. Pt, HCl, H ₂ SO ₄ verdünnt, Zn	29,10	137,2
3. Pt, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ verdünnt, Zn	36,24	170,8
4. Pt, KBr, H ₂ SO ₄ verdünnt, Zn	29,50	139,0
5. Pt, KCl, H ₂ SO ₄ verdünnt, Zn	31,97	150,6
6. Pt, NaCl, H ₂ SO ₄ verdünnt, Zn	31,80	149,9
7. Pt, NaBr, H ₂ SO ₄ verdünnt, Zn	30,79	145,1
8. Pt, KJ, H ₂ SO ₄ verdünnt, Zn	21,67	102,1
9. Pt, H ₂ SO ₄ verdünnt, H ₂ SO ₄ verdünnt, Zn	32,66	153,9
10. Pt, H ₂ SO ₄ verdünnt, ZnSO ₄ , Zn	31,10	146,6

Man kann aus diesen Angaben die elektromotorische Kraft der aus je zwei beliebigen Combinationen der Reihe A zusammengesetzten Elemente berechnen, wenn man die kleine elektromotorische Erregung der Flüssigkeiten unter einander vernachlässigt. — So hat man nach 1 und 2:

1) Cu | CuSO₄ + H₂SO₄ | Zn + Zn | Cu = 21,22
2) Pt | ClH + H₂SO₄ | Zn + Zn | Pt = 29,10

und bei der Subtraction -

Pt | ClH + CuSO₄ | Cu + Pt | Zn + Zn | Cu
= Pt | ClH + CuSO₄ | Cu + Pt | Cu = 7,88.

¹⁾ Ueber die Wheatstone'schen Elemente mit verschiedenen Diaphragmen auch ähnlich Gaugain, Compt. rend. 38, 628, 1854. — ²⁾ Beetz, Pogg. Ann. 90, 42, 1853.

Die directe Beobachtung ergab die elektromotorische Kraft von Platin in Chlorwasserstoffsäure mit Kupfer in Kupfervitriol = 7,10. Viele ähnliche, aus Combinationen der Reihe A zusammengesetzte Elemente ergaben eine ebenso gute Uebereinstimmung der Beobachtung und Berechnung, so dass das elektromotorische Gesetz sich auch hier vollständig bestätigt.

		D = 100
b. ¹⁾ Grove'sches Element	1	170,8
Fester Braünstein in- übermangansaurem Kali, Kaliumamalgam in Kalilauge	1,77	302,3
Platin und Kalium in verdünnter Schwefelsäure . .	1,72	293,8

Das Kaliumamalgam befand sich in einem besonderen Thoncylinder, dieser stand in einem zweiten, die Kalilauge enthaltenden Thoncylinder, welcher wiederum in die Lösung von übermangansaurem Kali gestellt war. Das Kalium der letzten, von Goodman ²⁾ angegebenen Combination befand sich in einer unten mit Blase geschlossenen und mit Steinöl gefüllten Glasröhre. In das Kalium tauchte als Leiter ein Kupferdraht.

Bestimmungen von Raoult ³⁾.

Nach der Oppositionsmethode. Die Flüssigkeiten waren durch eine 924 poröse Thonwand von einander getrennt.

1. Kupfer, Kupfervitriol, Zinkvitriol, Zink	100
Kupfer, Kupfervitriol, essigsaures Bleioxyd, Blei	46,6
Blei, essigsaures Bleioxyd, Zinkvitriol, Zink	— 53,2
2. Platin, Schwefelsäure (¹ / ₁₀), Kupfervitriol, Kupfer	51
Kupfer, Kupfervitriol, Kali (¹ / ₁₀), Platin	— 18
Platin, Schwefelsäure (³ / ₁₀), Kali (¹ / ₁₀), Platin	68 — 70
Gold, " " Gold	70
Kohle, " " Kohle	73
3. Platin, salpeters. Silberoxyd (¹ / ₁₀), salpeters. Natron (conc.), Platin	8
Gold, salpeters. Silberoxyd (¹ / ₁₀), salpeters. Natron (conc.), Gold	39
Platin, essigs. Silberoxyd (conc.), essigs. Natron (¹ / ₁₀), Platin .	21
Gold, essigs. Silberoxyd (conc.), essigs. Natron (¹ / ₁₀), Gold . . .	43
4. Kupfer in Kupfervitriollösung mit Platin in Lösung von	
salpetersaurem Baryt	— 22
essigsaurem Baryt	— 19
Chlorbaryum	— 24
salpetersaurem Kupferoxyd	— 38
essigsaurem Kupferoxyd	— 33
Kupferchlorid	— 39
salpetersaurem Silberoxyd	— 44
essigsaurem Silberoxyd	— 39
Chlorsilber	— 54

¹⁾ Beetz, Fortschritte der Physik 1847, S. 372. — ²⁾ Goodman, Phil. Mag. 30, 127, 1847. — ³⁾ Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 2, 345, 1864.

Im Allgemeinen verhält sich also das Platin in derjenigen Salzlösung elektropositiver, welche das positivere Metall enthält (mit Ausnahme der Eisenoxydul- und Zinnoxidulsalze, die sich leicht oxydiren). Zinnchlorid giebt dabei eine schwächere elektromotorische Kraft als Chlorbaryum.

5. Kupfer, Kupfervitriollösung, Kalilauge ($\frac{1}{10}$), verdünnte Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$), Zinkvitriollösung, Zink	100
---	-----

Wird zwischen die Kalilauge und verdünnte Schwefelsäure ein schwefelsaures Salz von Eisen, Kali, Ammon gebracht, so ändert sich die elektromotorische Kraft kaum.

6. Platin, salpetersaures Natron (conc.), Gold	20
Gold, salpetersaures Silberoxyd ($\frac{1}{10}$), Platin	11
7. Kupfer in Kupfervitriol, Platin in Platinchlorid ($\frac{1}{5}$)	53
Kupfer in Kupfervitriol, Platin in Platinchlorid ($\frac{1}{20}$)	55
Kupfer in Kupfervitriol, Platin in Platinchlorid ($\frac{1}{1000}$)	59
8. Silber, salpeters. Silberoxyd (conc.), schwefels. Kupferoxyd (conc.)	46 ¹⁾
Silber, salpeters. Silberoxyd ($\frac{1}{10}$), schwefels. Kupferoxyd (conc.)	42

Eine gleiche Abnahme der elektromotorischen Kraft mit der Verdünnung zeigt sich bei Ersatz des Silbers und salpetersauren Silberoxyds durch Blei und salpetersaures Bleioxyd.

Das negative Vorzeichen deutet an, dass der Strom die Elemente in entgegengesetzter Richtung, wie in dem zuerst genannten Daniell'schen Element, also in der Richtung der nach einander aufgeführten Substanzen durchfließt.

Wird im Daniell'schen Element das Kupfer ganz glatt oder wird es rauh oder pulverig, auch das Zink amalgamirt (?) genommen, so bleibt die elektromotorische Kraft bis auf $\frac{1}{100}$ dieselbe ²⁾.

Bestimmungen von Clifton ³⁾.

925 Mittelst des Quadrantelektrometers vor der Schliessung der Elemente. Die Elemente wurden mit dem von Latimer Clark verglichen, dessen elektromotorische Kraft gleich 1,273 Volts abweichend von dem jetzigen Werth 1,457 gesetzt ist, während die des Daniell'schen Elementes 1,374 Volts ist.

¹⁾ Raoult, Compt. rend. 69, 823, 1869. — ²⁾ Raoult, Compt. rend. 68, 648, 1869. — ³⁾ Clifton, Proceed. Roy. Soc. 26, 299, 1877; Beibl. 1, 566.

	D.	Volts
Zinn, H ₂ SO ₄ (1/8), Kali (1/5), Zinn	0,532	0,574
Zinn, Wasser, Kali (1/5), Zinn	0,713	0,769
Kupfer, Wasser, Zink	0,760	0,820
Dieselben nach 1,5 und 3 Stunden	{0,821 0,838	{0,886 0,905
Kupfer, H ₂ SO ₄ (1/8), amalg. Zink	0,856	0,924
Kupfer, Wasser, KCy (1/5), Kupfer	0,923	0,996
Daniell: Kupfer, CuSO ₄ (conc.), H ₂ SO ₄ (1/10), amalg. Zink . .	0,958	1,034
Daniell: Kupfer, CuSO ₄ (conc.), H ₂ SO ₄ (1/8), amalg. Zink . .	0,982	1,059
Kohle, K ₂ Cr ₂ O ₇ (conc.), Zink	0,996	1,074
Kupfer, CuSO ₄ (conc.), KCy (1/5), Kupfer	1,102	1,189
Smee: Platinirtes Silber, H ₂ SO ₄ (1/8), amalg. Zink	1,193	1,288
Leclanché	1,268	1,369
Grove mit käuflicher Salpetersäure (spec. Gew. 1,36) H ₂ SO ₄ (1/12)	1,504	1,622
Platin, K ₂ Cr ₂ O ₇ (4 Vol. der concentrirten Lösung und 1 Vol. H ₂ SO ₄), H ₂ SO ₄ (1/8), amalg. Zink	1,678	1,811
Kohle, dieselbe Chromsäurelösung, Zink	1,701	1,835

Bestimmungen von Branly¹⁾.

Mittelst des Quadrantelektrometers:

926

Daniell'sches Element (mit schwefelsaurem Zinkoxyd)	100
" " (mit Schwefelsäure 1/10)	106
Grove'sches Element (Schwefelsäure 1/10, reine Salpetersäure) .	177 bis 180
" " (mit rauchender Salpetersäure)	197
Bunsen'sches Element	173
Marié-Davy'sches Element	147
Cadmium, schwefelsaures Cadmiumoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd, amalgamirtes Zink	33
Cadmium, Cadmiumchlorid, Zinkchlorid	25
Natriumamalgam, schwefelsaures Quecksilberoxyd, Kohle . . .	223

Cd	CdSO ₄	CuSO ₄	Cu = 138,37
Znam	ZnSO ₄	CdSO ₄	Cd = 67,5
Znam	ZnSO ₄	CuSO ₄	Cu = 204,4
Zn	H ₂ SO ₄	Pt	= 218,75
Zn	HNO ₃	H ₂ SO ₄	Pt = 208,25
Zn	H ₂ SO ₄	HNO ₃	Pt = 269,5
Zn	HNO ₃	Pt	= 257,5
Pt	H ₂ SO ₄	HNO ₃	Pt = 50,6

¹⁾ Branly, Ann. de l'École normale [2] 3, 225, 1873.

Elemente nach Art des Normalelementes, Fig. 212, §. 797, verbunden, geben:

	<i>D</i>	Wasser
Zn amalg. Wasser, conc. H_2SO_4 , conc. KHO, Wasser, Zn amalg.	0,1	0,48
Zn amalg., Wasser, rauchende HNO_3 , conc. KHO, Wasser, Zn amalg.	0,11	0,31
Zn amalg., Wasser, reine HNO_3 , Wasser, Zn amalg.	0,026	0,167
Zn amalg., Wasser, reine H_2SO_4 , Wasser, Zn amalg.	0,022	0,175
Zn amalg., Wasser, reine H_2SO_4 , NH_4Cl , Wasser, Zn amalg.	0,042	0,22 — 0,21

Weitere Bestimmungen für die Daniell'sche Kette.

927 Wegen der Wichtigkeit des Daniell'schen Elementes als Normalelement sind die elektromotorischen Kräfte desselben ganz besonders sorgfältig untersucht worden. Wir führen folgende Bestimmungen an.

Aus den bereits angeführten Messungen von Poggendorff, Fuchs, einigen anderen von Svanberg¹⁾ mit nicht definirten Lösungen, Branly, ergibt sich, dass die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette Zink, Zinksulfatlösung oder verdünnte Schwefelsäure, Kupfervitriollösung, Kupfer mit Abnahme der Concentration der Kupfervitriollösung und der Schwefelsäure abnimmt, mit Verdünnung der Zinksulfatlösung zunimmt und bei Anwendung von Schwefelsäure grösser ist, als bei der von Zinksulfatlösung.

Bestimmungen von Alder Wright.

928 Alder Wright²⁾ schichtete hierzu in einem verticalen Glaszylinder von 4,5 cm Durchmesser und 12 bis 15 cm Länge concentrirte Zinkvitriollösung (specif. Gewicht 1,4) und concentrirte Kupfervitriollösung (specif. Gewicht 1,2) über einander und führte von unten und oben im gleichen Niveau zwei je 2,5 und 5 qcm grosse Zink- und Kupferplatten ein, welche mit einem Widerstande verbunden wurden, an dessen Enden die Potentialdifferenz E gemessen wurde, wodurch die Stromintensität I bestimmt war. Ist dann noch der Widerstand R in der Kette bekannt, so folgt die elektromotorische Kraft e der Kette aus der Formel $e = E + IR$. In dieser Formel wurde R durch Anwendung der grossen und kleinen Platten bestimmt, wobei bei einer gegebenen Stromdichtigkeit d die Intensitäten den Oberflächen proportional gesetzt werden.

¹⁾ Svanberg, Pogg. Ann. 73, 291, 1848. — ²⁾ Alder Wright, Phil. Mag. [5] 13, 265; Beibl. 6, 502, 1882.

Wenn die Werthe von E hierfür gleich E_1 und E_2 sind, so ist:
 $R = (E_1 - E) / 2,5 \cdot d$.

1) Uebersteigt die Stromdichtigkeit in einer Daniell'schen Kette mit gleich grossen Platten von reinem Zink und Kupfer (feste blanke oder mit reinem Quecksilber amalgamirte, bezw. galvanisch niedergeschlagene Metalle in reinen Lösungen von Kupfer- und Zinkvitriol) nicht acht Mikroampères auf das Quadratcentimeter, so ändert sich die elektromotorische Kraft je nach der Natur der Metalloberflächen zwar ein wenig, ist aber sehr nahe gleich 1,115 Volts und wesentlich äquivalent den chemischen Processen, d. h. dem Ersatz des Kupfers im Kupfersulfat durch Zink.

So sind bei Lösungen von reinem Zink- und Kupfersulfat, je von gleichem specifischen Gewicht, welches letztere sich von 1,0065 bis 1,175 ändert, die Aenderungen der elektromotorischen Kraft nur $\pm 0,001$.

Bei Ersatz von frischem, elektrolytischem Kupfer (a) durch anderes Kupfer, von frischem, elektrolytischem Zink (b) durch anderes Zink, ergeben sich folgende Aenderungen der elektromotorischen Kraft:

a) Blankes gewalztes Kupfer	+ 0,010 bis + 0,001
Stark amalgamirtes Kupfer	+ 0,002 „ — 0,000 ¹⁾
b) Blankes gegossenes Zink	+ 0,005 „ — 0,005
Stark amalgamirtes Zink	+ 0,003 „ — 0,004

Dabei sind die elektromotorischen Kräfte bei Anwendung von

Amalgamirtem Zink . .	1,115 — 1,110	1,116 — 1,111	1,124 — 1,115
Elektrolytischem Zink .	1,116 — 1,110	1,118 — 1,111	1,124 — 1,114
Blankem Zink	1,119 — 1,109	1,121 — 1,110	1,126 — 1,112

2) Mit unreinem Zink oder reinem, mit unreinem Quecksilber amalgamirtem Zink ist ein Theil der chemischen Energie in Folge der localen Wirkungen auf den Platten für die elektromotorische Kraft der Kette verloren, welche mehr oder weniger, in einzelnen Fällen mehrere Procente unter 1,115 Volts bleibt.

3) Bei Stromdichtigkeiten über den erwähnten sinkt die elektromotorische Kraft, weil ein Theil der Energie, welche a) bei der Auflösung des Zinks und b) bei der Ueberführung des im statu nascendi abgeschiedenen Kupfers in den gewöhnlichen Zustand erzeugt wird, nicht zur Strombildung beiträgt, c) weil sich die Lösung um die Zinkplatte concentrirt, wodurch eine entgegengesetzte elektromotorische Kraft entsteht, welche indess im Maximum nicht 0,04 Volts übersteigt. Die Wirkung b) überwiegt die Wirkung a). Mit einem Strome von 0,003 Ampères pro Quadratcentimeter kann die Summe der drei Wirkungen

¹⁾ Schon Raoult (Ann. de Chim. et de Phys. [4] 2, 345, 1864) hatte beobachtet, dass in der Daniell'schen Kette frisches, oxydhaltiges Kupferblech um etwa $\frac{1}{200}$ stärker elektromotorisch wirkt, als galvanoplastisches. — ²⁾ Aehnliche Angaben s. Moon, Centralbl. f. Elektrotechn. 12, 175, 1889; Beibl. 14, 51. Dass frische Lösungen $\frac{1}{4}$ Proc. elektromotorische Kräfte liefern sollen, als ältere, kann nur von Ungleichheiten der Mischung herrühren.

dieses Maximum mehrfach übertreffen. Alle drei Ursachen bedingen die Polarisation im Element.

4) Sind die Lösungen von Zink- und Kupfervitriol nicht gleich dicht, so ändert sich die elektromotorische Kraft mit wachsendem Dichtigkeitsunterschied immer mehr; sie steigt mit der steigenden Concentration der Kupferlösung und sinkt mit der der Zinklösung. Die Aenderungen sind im Wesentlichen diejenigen, welche zwischen zwei Kupfer- oder zwei Zinkvitriollösungen in Folge der Differenz der angewandten Concentrationen bestehen. Bei gleicher Dichtigkeit der Kupfer- und Zinklösungen sind die elektromotorischen Kräfte nahezu von der wirklichen Dichtigkeit derselben unabhängig.

5) Verdünnte Schwefelsäure an Stelle der Zinkvitriollösung und von gleicher Dichtigkeit, wie die Kupfervitriollösung, bedingt eine Steigerung der elektromotorischen Kraft, die im Allgemeinen der Zunahme der Bildungswärme vom Zinkvitriol bei Anwendung der benutzten Säure, gegenüber der Anwendung von sehr verdünnter ($1/300$), entspricht. Ist die Dichtigkeit der Kupferlösung von der der Schwefelsäure verschieden, welche letztere 1,18 nicht übersteigt, so steigt oder sinkt die elektromotorische Kraft um den Betrag der Kraft zwischen zwei Kupfervitriollösungen von der mit der Schwefelsäure gleichen und der abweichenden Dichte.

6) Demnach ist die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette je nach den Verhältnissen sehr verschieden. Bei Anwendung reiner Metalle (reines, mit reinem Quecksilber amalgamirtes Zink, elektrolytisches oder amalgamirtes Kupfer) und Lösungen von gleicher Dichte weicht die elektromotorische Kraft um nicht mehr als 0,25 Proc. von 1,113 oder 1,114 Volts ab, je nachdem das Kupfer amalgamirt oder elektrolytisch niedergeschlagen ist. Indess ändert sich die Kraft mit der Zeit.

Bestimmungen von Kittler¹⁾.

929 Die Potentialdifferenz der Daniell'schen Kette bei verschiedener Concentration der Schwefelsäure und Kupfervitriollösung, bezogen auf die des Normalelementes²⁾, ergibt sich aus nebenstehender Tabelle.

Danach steigt mit abnehmender Concentration der Schwefelsäure die elektromotorische Kraft bis zu einem Maximum, welches bei verschiedenen Concentrationen der Kupferlösungen bei demselben Gehalt der Schwefelsäure (25 bis 30 Proc.) erreicht wird. Bei gleich bleibender Säure nimmt bei starkem Gehalt der Schwefelsäure die elektromotorische Kraft mit abnehmender Concentration der Kupferlösung zu, bei geringerem aber ab; bei der Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,0011 bei 16° bleibt

¹⁾ Kittler, Gef. Originalmittheilung. — ²⁾ Kittler, Münch. Sitzungsber. 1882, S. 467; Wied. Ann. 17, 865, 1882.

Schwefelsäure (specif. Gew.)	Concentrationsgrad der Kupfersulfat- lösungen (Gewthl. Salz + 100 Gewthle. Wasser)			
	conc.	10 : 100	0,6 : 100	0,2 : 100
1,357 bei 17°	0,978	0,991	1,020	—
1,266 „ 19°	0,996	1,008	1,027	1,037
1,222 „ 16°	1,003	1,015	1,033	1,044
1,186 „ 16°	1,008	1,020	1,039	1,049
1,133 „ 16°	1,005	1,017	1,033	1,042
1,075 „ 18°	1,000	1,011	1,024	1,033
1,050 „ 16°	0,997	1,006	1,020	1,028
1,037 „ 17°	0,992	1,000	1,014	1,019
1,007 „ 19°	0,979	0,987	0,999	1,004
1,1051 „ 16°	0,977	0,981	0,989	0,994
1,0035 „ 17°	0,972	0,973	0,975	0,976
1,0011 „ 16°	0,966	0,965	0,966	0,965
1 Lit. . H ₂ O + 20 Tr. S. v. sp. G. 1,250	0,954	0,951	0,944	0,937
1 Lit. . H ₂ O + 11 Tr. S. v. sp. G. 1,250	0,952	—	0,934	0,931
1 Lit. . H ₂ O + 6 Tr. S. v. sp. G. 1,250	0,948	0,944	0,932	0,926
1 Lit. . H ₂ O + 2 Tr. S. v. sp. G. 1,250	0,938	0,933	0,920	0,915
1 Lit. . H ₂ O + 1 Tr. S. v. sp. G. 1,075	0,920	—	—	—

sie dabei constant. Dabei steigt mit wachsendem Säuregehalt die elektromotorische Kraft um so stärker, je verdünnter die Kupferlösung ist.

Bei längerer Zusammensetzung nimmt die Kraft der Elemente um so schneller ab, je concentrirter die Säure, und je verdünnter die Kupferlösung ist.

Auch nach Fromme¹⁾ wächst die elektromotorische Kraft mit wachsender Concentration der Kupfervitriollösung von 4,5 bis 19,5 Proc. nur im Verhältniss von 1,0096 : 1, und nimmt bei Anwendung von Zinkvitriollösung von 30 bis zu 3 Proc. Gehalt im Verhältniss von 1,03 : 1 ab.

Bestimmungen von Carhart²⁾.

Einfluss der Concentration der Zinkvitriollösungen. Nach der Compensationsmethode. 930

Die Ketten nach Art der Daniell'schen bestanden aus U-förmigen Röhren mit enger Biegung, deren Schenkel mit Zinkvitriollösung und concentrirter Kupfervitriollösung gefüllt waren. Auf der schwereren Flüssigkeit schwamm an der Trennungsfläche eine kleine Papierscheibe.

¹⁾ Fromme, Wied. Ann. 8, 310, 1879. — ²⁾ S. Carhart, Silliman's J. [3] 28, 374, 1884; Beibl. 9, 182.

Wiedemann, Elektrizität. I.

51

Bei dem Procentgehalt p an ZnSO_4 und der Temperatur 16,3 bis 20° ist die elektromotorische Kraft E in Volts:

p	1	3	5	7,5	10	15	20	25
E	1,125	1,133	1,142	1,120	1,118	1,115	1,111	1,111

Hiernach steigt die elektromotorische Kraft erst schnell, dann langsamer bis zu einem Gehalt von etwa 5 Proc. an und sinkt darauf erst etwas schneller, dann sehr langsam ab.

Messungen von Pellat.

- 931 Ueber die Constanz der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes bei wiederholter Zusammenstellung hat Pellat¹⁾ Versuche angestellt. Die Elemente enthielten frisch galvanoplastisch verkupfertes Kupfer in reiner Kupfervitriol-, amalgamirtes Zink in reiner Zinkvitriollösung. Die Flüssigkeiten communicirten nur durch den engen Raum zwischen dem Halse eines Glases und dem eingesetzten paraffinirten Glasstöpsel. Die elektromotorische Kraft der offenen Kette wurde am Elektrometer gemessen. Bei der Vergleichung derartiger und anderer Daniell'schen Elemente mit einem Element von Latimer Clark, dessen elektromotorische Kraft höchst constant ist und gleich 1,457 (1,435) Volts gesetzt wird, schwankte die elektromotorische Kraft ersterer Elemente zwischen 1,105 und 1,150 Volts, sie änderte sich etwas mit der Zeit, schon ein Lichtstrahl veränderte sie um 2,5 Proc. Erwärmung wirkte nicht. Bei der Zusammenstellung in gewöhnlicher Art, aus Kupfer und amalgamirtem Zink in reinen Sulfatlösungen und Schliessung, bis das Kupfer mit einer galvanoplastischen Schicht von Kupfer bedeckt ist, schwankt bei Messung einige Minuten nach dem Oeffnen die elektromotorische Kraft etwa nur von 1,110 bis 1,130 Volts, so dass die Abweichungen vom Mittelwerth 1,12 Volts höchstens 1 Proc. betragen.

Bestimmungen von Cattaneo²⁾.

- 932 Einfluss der Zusammensetzung des Zinkamalgams. Nach der Ohm'schen Methode. Als Elemente dienten zwei Gläser, welche durch einen beiderseits mit Pergamentpapier verbundenen und mit Schwefelsäure gefüllten Heber verbunden waren. Die Kupfervitriollösung war concentrirt, die verdünnte Schwefelsäure enthielt 1 Vol. H_2SO_4 auf 12 Vol. Wasser. Auf dem Boden der Schwefelsäure befand sich Amalgam, in welches ein bis auf sein unteres Ende durch eine Glasröhre isolirter Platindraht eintauchte. Vor jeder neuen Versuchsreihe wurde die Kupferplatte depolarisirt und neu polirt. Die elektromotorische Kraft E betrug in Volts bei Amalgamen aus 100 g Quecksilber und

¹⁾ Pellat, Thèse de Docteur, Nr. 461, p. 48, 22. Juni 1881. — ²⁾ Cattaneo, Nuovo Cimento [3] 22, 114, 1887; Beibl. 12, 374.

	10	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02 g Zink
$10^4 E$	9755	9670	9615	9495	9372	9110	8931	8625
	0,01		0,005		0,002		0,001 g Zink	
$10^4 E$	8343		7725		6871	{ nur ein starker Ausschlag, dann Null.		

Hiernach beginnt für Zinkmengen, die $\frac{1}{100\,000}$ des Gewichts vom Quecksilber betragen, das Amalgam seine Rolle in der elektromotorischen Reihe zu ändern; mit wachsendem Zinkgehalt steigt die elektromotorische Kraft erst sehr schnell, dann langsamer (vergl. §. 882).

Bestimmungen von Streintz¹⁾

mittelst des Quadrantelektrometers. Die elektromotorischen Kräfte sind 933 auf die des Daniell'schen Elementes gleich 100 bezogen.

Zwei die betreffenden Lösungen und Metalle enthaltende kleine Thonzellen standen in einem flachen Glasgefäß, in welches eine kleine Quantität von mit einem Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Wassers gegossen war. Die Metalle waren durch Drähte, welche durch Schellacküberzug vor dem Contact mit der Lösung (z. B. bei Quecksilber) geschützt waren, mit den übrigen Apparaten in Verbindung. Die Aenderung der Zimmertemperatur hatte keinen Einfluss, die der Concentration nur einen geringen. So war z. B. die elektromotorische Kraft:

$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 + \text{ZnSO}_4 \mid \text{Aq} + \text{Aq} \mid \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu} = \text{Zn s Cu}$
bei Abnahme des specifischen Gewichts der Kupfervitriollösung von 1,195 bis 1,000 gleich 100 bis 97,3, wenn das specifische Gewicht der Zinklösung 1,240 betrug; bei Abnahme des specifischen Gewichts der letzteren von 1,240 bis 1,005 und beim specifischen Gewichte der Kupferlösung 1,195 war sie gleich 100,0 bis 99,8²⁾. s, n, cl bezeichnen die Sulfate, Nitrate und Chloride. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

1) Sulfate:

Hg s Ag	Cd s Sn	Co s Bi	Bi s Cu	Sn s Co	Co s Cu	Zn s Cd	Cu s Hg
0,0	11,6	12,9	16,5	27,8	29,4	32,6	33,0
Cu s Ag	Cd s Co	Sn s Bi	Zn s Sn	Bi s Ag	Bi s Hg	Cd s Bi	Sn s Cu
33,6	38,9	40,2	44,3	49,7	49,9	51,2	55,6
Co s Ag	Co s Hg	Mg s Zn	Cd s Cu	Zn s Co	Zn s Bi	Sn s Hg	Sn s Ag
62,9	46,0	67,0	67,6	70,2	83,5	88,9	90,3
Cd s Hg	Zn s Cu	Mg s Cd	Cd s Ag	Mg s Sn	Zn s Ag	Zn s Hg	Mg s Co
99,8	100,0	101,2	101,4	112,4	132,6	132,8	138,0
		Mg s Bi	Mg s Cu	Mg s Hg	Mg s Hg		
		149,2	167,5	200,8	201,1		

¹⁾ Streintz, Wien. Ber. [2] 77, 21. März 1878; Beibl. 2, 426. — ²⁾ Die Resultate von Streintz stimmen nur mit denen von Fromme für Kupfervitriol, widersprechen aber denen von Letzterem und von Svanberg für Zinkvitriol.

Die Reihenfolge der Erregungen ist hiernach:

— Mg, Zn, Cd, Sn, Co, Bi, Cu, Ag, Hg +

wo Ag und Hg fast gleiche Kräfte geben, und es verhalten sich die elektromotorischen Kräfte nahezu wie:

Bi s Ag (Hg), Cd s Bi : Zn s Cu, Mg s Cd, Cd s Ag (Hg) : Mg s Bi : Mg s Ag (Hg) wie
50,1 : 100,3 : 150,4 : 200,6 = 1 : 2 : 3 : 4; Zn s Cd, Cu s Ag (Hg) : Mg s Zn, Cd s Cu,
Zn s Cu, Mg s Cd, Cd s Ag (Hg) : Zn s Ag (Hg) : Mg s Cu : Mg s Ag (Hg) = 33,4 : 66,8
: 100,2 : 133,6 : 167,0 : 200,5 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Ferner verhält sich:

Zn s Cu : Zn (amalg.) s Cu (Daniell) = 100 : 101.

2) Nitrate. Statt der Thonzellen wurden Glasbecher angewendet, die durch eine feuchte Schnur verbunden waren. Als Normalelement diente ein Daniell, in welchem die schwefelsauren Lösungen durch salpetersaure ersetzt waren. Die Resultate waren:

Mg n Zn	Mg n Cu	Zn n Cd	Cd n Cu	Zn n Sn	Sn n Cu
58,1 (80,2)	159,1 (179,7)	17,5 (32,6)	81,8 (68,1)	25,6 (26,3)	74,8 (73,6)
Zn n Al	Al n Cu	Zn n Pb	Pb n Cu	Zn n Fe	Fe n Cu
38,9 (30,7)	60,7 (69,5)	40,0 (44,9)	60,8 (54,0)	41,7	57,3
Zn n Co	Co n Cu	Zn n Bi	Bi n Cu	Zn n Ni	Ni n Cu
67,6 (57,1)	34,0 (43,2)	47,8 (71,2)	25,7 (29,1)	82,6 (71,7)	17,4 (28,2)
	Zn n Ag	Cu n Ag	Zn n Cu		
	142,0 (146,6)	42,1 (47,0)	100,0 (100,0)		

Die erstgeschriebenen Zahlen geben die Kraft unmittelbar nach der Zusammenstellung, die eingeklammerten 48 Stunden später. Die Reihenfolge ist:

— Mg, Zn, Cd, Sn, Al(Pb), Fe, Co, Bi, Ni, Cu, Ag +

Es verhalten sich die elektromotorischen Kräfte:

Zn n Sn : Sn n Bi : Sn n Cu : Zn Cu = 1 : 2 : 3 : 4

und bei zwei Versuchen

Zn n Cu : Daniell = 99,3 bzw. 98,0 : 101.

3) Chloride. Im Normalelement wurde Chlorzinklösung verwendet. Es war:

Mg cl Zn	Mg cl Cu	Zn cl Al	Al cl Cu	Zn cl Cd	Cd cl Cu
80,0 (77,6)	180,4 (177,8)	16,5 (22,3)	84,5 (77,6)	20,2 (25,0)	79,6 (75,9)
Zn cl Fe	Fe cl Cu	Zn cl Sn	Sn cl Cu	Zn cl Bi	Bi cl Cu
45,9 (84,0)	53,5 (16,6)	52,0 (52,7)	48,7 (47,7)	61,9 (66,5)	37,0 (33,7)
Zn cl Co	Co cl Cu	Zn cl Sb	Sb cl Cu	Zn cl Ni	Cu cl Ni
73,1 (72,0)	27,4 (28,2)	80,9 (42,6)	19,2 (57,7)	108,9 (101,8)	9,0 (1,6)
Zn cl Hg	Cu cl Hg	Zn cl Pt	Cu cl Pt	Zn cl Au	Cu cl Au
113,2 (120,0)	13,4 (20,2)	157,7 (157,7)	57,4 (57,2)	195,0 (199,0)	94,4 (98,5)

wo die Werthe in der Klammer sich auf die Kräfte nach 12 Stunden beziehen. — Die Reihenfolge ist:

— Mg, Zn, Al, Cd, Fe, Sn, Bi, Co, Sb, Cu, Ni, Hg, Pt, Au +
und es verhält sich $\text{Zn} \text{cl} \text{Cu} : \text{Daniell} = 90,7$ bzw. $89,1 : 101$.

Bestimmung von Böttcher¹⁾.

Die elektromotorische Kraft eines Elementes $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$ oder $\text{CuCl}_2 \mid \text{MgSO}_4 \text{ conc.} \mid \text{Mg}$ ist $= 1,6 \text{ V.}$, woraus sich die Verbindungswärme (Mg O) zu etwa 49 200 Cal. berechnet (s. w. u.).

Bestimmungen von G. Baumgartner²⁾.

Nach der Fechner'schen Methode (II), bei welcher je nach der Summation und Subtraction der Ströme freilich die Polarisation verschieden ist. Als Concentration C ist die Gewichtsmenge Salz in 100 Gewichtstheilen Wasser angegeben. Nur bei Schwefelsäure sind Volumtheile aufgezeichnet. Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes mit 25 procentiger Zinkvitriollösung ist gleich 100 gesetzt.

Zn (amalg.) in verdünnter H_2SO_4 (1,845), Cu in conc. CuSO_4 -Lösung.

I	C	80	40	10	5	2,5	1,8	II	C	100	50	25	12	6,3	1,5
	E	107	106	104	103	102	102		E	104	106	105	104	101	100
	C	0,8	0,4	0,2	0,05				C	0,8	0,4	0,2			
	E	100	99,7	99,6	99,6				E	99,7	99,7	99,7			

Zn (amalg.) in KCl, Cu in conc. CuSO_4 -Lösung.

C	36	18	9	4,5	2,2	1,1	0,56	0,23
E	107	106	105	104	102	101	99,8	99,7

Zn (amalg.), I in NH_4Cl , II in NaCl , Cu in conc. CuSO_4 -Lösung.

C	38	36	18	9	4,5	2,2	1,1	0,56	0,23
I E	108,5	106	104	102	102	100	99,8	99,5	99,6
II E	105	103	102	102	102	101	100	100	100

Zn (amalg.) in NH_4NO_3 , Cu in conc. CuSO_4 -Lösung.

C	180	90	45	22,5	11,2	5,6	2,3	1,2	0,6
E	102,2	102,9	103,2	102,0	101,2	100,5	100,4	100,6	100,8

Zn (amalg.) in NaNO_3 , Cu in conc. CuSO_4 -Lösung.

C	88	44	22	11	5,5	2,8	1,4	0,7
E	99,6	100	100	101	101	100,8	100,8	101

Während also bei den meisten Reihen die elektromotorische Kraft mit der Concentration der das elektropositive Metall (Zink) umgebenden Lösung zunimmt und der das elektronegative umgebenden abnimmt,

¹⁾ Böttcher, Centralbl. f. Elektr. 12, 125, 1889; Beibl. 14, 52. —

²⁾ G. Baumgartner, Carl's Rep. 15, 105, 1879; Beibl. 3, 637.

zeigt sich bei der Lösung von salpetersaurem Ammon ein Maximum und sinkt die Kraft bei der von salpetersaurem Natron.

Bei einem Daniell'schen Element mit Lösungen von Kupferoxyd-ammoniak, deren Concentrationen von einer concentrirten Lösung an im Verhältniss von $1:1/2:1/4 \dots$ abnahmen, stiegen die elektromotorischen Kräfte von 0,880 bis 0,930.

Bestimmungen von Robb¹⁾.

936 Mittelst der Compensationsmethode von E. du Bois-Reymond.

Die elektromotorische Kraft von galvanoplastisch niedergeschlagenem Zink gegenüber einer Platinplatte ist die gleiche, wie von amalgamirtem Zink in einer concentrirten, neutralisirten Zinksulfatlösung; in einer nicht neutralisirten nur um einige Tausendstel *D* negativer als letztere.

Die elektromotorischen Kräfte waren:

Znam	H ₂ SO ₄ (3 Proc.)	ZnSO ₄ Zn	= + 0,0591
Znam	Essigsäure (50 Proc.)	Zn \bar{A} Zn	= + 0,0464
Zn	H ₂ SO ₄ (3 Proc.)	ZnSO ₄ Znam	= + 0,0612
Zn	Essigsäure (50 Proc.)	ZnSO ₄ ¹ Znam	= + 0,0541

Die elektromotorischen Kräfte sind also fast gleich; nur verhält sich amalgamirtes Zink in den Säuren etwas positiv gegen unamalgamirtes, was wohl von der Bildung von etwas Zinksalz an letzterem herührt. In neutralisirter Cadmiumsulfatlösung ist dagegen amalgamirtes Cadmium negativ gegen unamalgamirtes, anfangs um 0,0446 D., dann ziemlich bedeutend abnehmend mit der Zeit. (Vergl. §. 882 u. fig.)

Bestimmungen von Erhard²⁾.

937 Die elektromotorische Kraft von Indium in Lösung von Indiumchlorid gegen Zink, Kupfer und Eisen in den Lösungen ihrer Chloride ist bezw. 0,331, 0,160, 0,584 D.

Bestimmungen von Herroun³⁾ für Ketten mit Zinn, Gold, Platin.

938 I. Nach der Compensationsmethode durch Vergleichung mit einem Normaldaniell. Die Mengen sind in Moleculen, die elektromotorischen Kräfte in Volts angegeben. Es ergab sich die elektromotorische Kraft von $\text{Zn} | 0,5 \text{ ZnSO}_4 + 100 \text{ H}_2\text{O} + 1,5 \text{ Proc. H}_2\text{SO}_4 | 0,5 \text{ SnSO}_4 + 100 \text{ H}_2\text{O} + 1,5 \text{ Proc. H}_2\text{SO}_4 | \text{Sn} = 0,519$ bis $0,535$ Volts; bei 10 Proc. H₂SO₄ statt der Zinklösung $0,596$ Volts. Mit Kupfersulfat ($0,5 \text{ CuSO}_4 + 100 \text{ H}_2\text{O}$) ist die Kraft $0,56$ bis $0,572$; mit 20 Proc. H₂SO₄ statt des Kupfersulfats bezw. des Zinnsulfats $0,058$ bis $0,062$ und $0,59$; mit Cadmiumsulfat ($0,5 \text{ CdSO}_4 + 100 \text{ H}_2\text{O}$) gegenüber der Zinnlösung $0,189$.

¹⁾ Robb, Wied. Ann. 20, 798, 1883. — ²⁾ Erhard, Wied. Ann. 14, 504, 1888. — ³⁾ E. F. Herroun, Phil. Mag. [5] 25, 13, 1886; Beibl. 10, 414.

Eine Kette Sn , $0,5 \text{ SnCl}_2 + 100 \text{ aq.}$ mit 1 Proc. HCl gegenüber Zink in der entsprechenden Zinklösung hatte die Kraft 0,544 bis 0,533. Die thermischen Prozesse, Substitution des Zinns durch Zink, ergeben 0,684 (s. im II. Theil).

Die entsprechende Cadmium-Zinn-Zelle hat die Kraft 0,247 bis 0,262 Volts; der thermische Process ergibt sie gleich 0,326. Die Kette Zink-Cadmium in den Chloriden mit 1 Proc. Säure hat die Kraft 0,291 bis 0,308; bei neutralen Lösungen ist sie nach Wright und Thompson 0,329. Die Kette Zink-Zinn in den Jodiden ($0,25 \text{ SnJ}_2$, resp. ZnJ_2 in $100 \text{ H}_2\text{O}$) mit je 1,5 Proc. HJ hat die Kraft 0,47 bis 0,49 Volts¹⁾.

II²⁾. Eine Kette amalgamirtes Zink in Lösung von $0,25 \text{ ZnCl}_2 + 100 \text{ aq.}$ gegenüber Platin in $0,25 (\text{PtCl}_4, 2 \text{ NaCl}) + 100 \text{ aq.}$ hat nach Bestimmung mittelst der Poggendorff'schen Compensationsmethode die elektromotorische Kraft 1,70 (die Kraft einer Clarkkette = 1,435 V. bei 15°). Wird das Platin durch Gold in einer Goldchloridlösung von gleichem Moleculargehalt ersetzt, so ist sie 2,044, und für eine analoge Kette mit Platin in der Goldchloridlösung 1,782.

In Wasser oder verdünnter Chlorwasserstoffsäure ist das Potential einer Goldplatte gegenüber einer Platinplatte das grössere, in Königswasser oder starker Chlorwasserstoffsäure im Gegentheil das des Platins.

Elektromotorisches Verhalten von Platin in Ueberschwefelsäure nach Richarz³⁾.

Die Ueberschwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) wurde durch Elektrolyse 40pro- 939 centiger Schwefelsäure in einer von Eis umgebenen Zersetzungszone gewonnen. Ein Gefäss mit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ wurde mit einem zweiten, verdünnte Schwefelsäure enthaltenden, durch einen engen Heber verbunden, oder durch einen Thoncylinder von letzterem getrennt. In die Flüssigkeiten wurden frisch ausgeglühte Platinplatten gesenkt. Die nach der Methode von E. du Bois-Reymond bestimmte elektromotorische Kraft betrug beim ersten Eintauchen etwa 0,3 D , wuchs in etwa 20 Minuten auf 0,4 D und nahm in 24 Stunden bis höchstens 0,05 D ab. Die Platinbleche selbst verhielten sich nach dem Abspülen einer dritten reinen Platte

¹⁾ Eine Reihe von Bestimmungen von Magnanini, bei denen die zu untersuchenden Metalle amalg. Zn , amalg. Cd , Pd , Sn , Cu , Ag in verschiedenen Lösungen von Alkalisalzen, Weinsäure, Kali, Natron, verdünnter Schwefelsäure den Metallen Zn , Cd , Pd in Schwefelsäure gegenübergestellt waren, sind nur summarisch mitgetheilt; die Zahlenwerthe stimmen nicht immer gut mit einander. Wir erwähnen deshalb nur, dass die gewöhnlichen Salzlösungen Werthe von nahe gleicher Grössenordnung geben. Oxydirende Agentien vergrössern, reducirende und alkalische Lösungen vermindern die elektromotorischen Kräfte, welche Differenzen auch von der Natur des Metalles abhängen. (Magnanini, Rend. Lincei 6, 182, 1890; Beibl. 14, 641.)

²⁾ Herroun, Phil. Mag. [5] 33, 516, 1892. — ³⁾ Richarz; Ztschr. f. phys. Chem. 4, 18, 1889; Beibl. 14, 58.

gegenüber in verdünnter Schwefelsäure negativ um 0,2 bis 0,35 *D*. Das anfängliche Wachsen der elektromotorischen Kraft scheint durch allmähliche Oberflächenänderung des Platins bedingt zu sein. Nachher verdichtet die andere Platte gelösten atmosphärischen Sauerstoff; auch diffundiert $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zu ihr hinüber und die elektromotorische Kraft nimmt ab.

Bei weiteren Versuchen stand dem Platin in Ueberschwefelsäure eine unpolarisierbare Combination, Quecksilber mit einer dünnen Schicht Hg_2SO_4 und verdünnter Schwefelsäure darüber, als positive Elektrode gegenüber. Die elektromotorische Kraft betrug 0,67 bis 0,70 *D*, wuchs nach einigen Stunden auf 0,753 *D* und sank in drei Tagen auf 0,650 *D*. Nach Schluss des Elementes in sich betrug die elektromotorische Kraft 0,614 *D*, 15 Minuten nach dem Oeffnen 0,654 *D*, also war die Polarisation gering. Das Element $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Pt}$ hat anfangs die elektromotorische Kraft 0,09, welche auf 0,2 nach mehreren Tagen wächst.

Eine zweite unpolarisierbare positive Elektrode war amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure (40 Proc.). Ihr gegenüber hat Platin in Ueberschwefelsäure die elektromotorische Kraft anfangs 1,75 bis 1,8, später bis zu 2,06 *D*. Aus diesen Beobachtungen folgt als Mittelwerth:

$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 \text{Pt}$	$= 0,75 D$
$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt}$	$= 0,09 \text{ bis } 0,23 D,$
also: $\text{Pt} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 \text{Pt}$	$= 0,52 \text{ „ } 0,66 D$
$\text{Zn} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 \text{Pt}$	$= 2,06 D$
$\text{Zn} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pt}$	$= 1,31 \text{ bis } 1,54 D,$
also: $\text{Pt} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 \text{Pt}$	$= 0,52 \text{ „ } 0,75 D.$

Letztere elektromotorische Kraft ist also im Mittel 0,61 *D*.

Bestimmungen von Laurie¹⁾.

940 I. In einer Zelle aus einer Cadmiumplatte und einem Platindraht, welche in einprocentige Jodcadmiumlösung gesenkt sind, steigt bei einem Zusatz von freiem Jod von 0,00005 bis 0,0032 g in 1 ccm die am Elektrometer gemessene elektromotorische Kraft von 1,039 bis 1,087 V., beim Umrühren mit der Cadmiumplatte bis 1,074²⁾. Mit wachsendem Jodcadmiumgehalt der Lösungen von 0,1 bis 81 g in 100 g Wasser fällt die elektromotorische Kraft von 1,119 bis 1,034. Endlich bei constantem Jodgehalt und Steigerung des Gehalts an Jodcadmium in der Lösung von 0,1 bis 81 g in 100 g Wasser sinkt die elektromotorische Kraft von 1,084 bis 0,974. Beim Erwärmen ändert sich die elektromotorische Kraft unregelmässig, so dass genauere Resultate schwer zu erhalten sind. Für 1° C. nimmt die elektromotorische Kraft etwa um 0,00037 Volts ab.

II. In Ketten aus $\text{Zn} | \text{ZnJ}_2$ mit $\text{Jod} | \text{Pt}$ ändert sich die elektromotorische Kraft bei einem Gehalt von 3,870 bis 0,003 g ZnJ_2 von

¹⁾ Laurie, Journ. chem. Soc. 1886, 700; Beibl. 11, 52. — ²⁾ Laurie, Phil. Mag. [5] 21, 409, 1886; Beibl. 10, 418.

0,390 bis 0,894 V., bei Zusatz von je 0,014 g Jod pro 1 ccm bei 3,870 bis 0,118 g ZnJ_2 von 1,075 bis 1,594; bei 0,33 g ZnJ_2 und 0,309 bis 0,0006 g Jod in 1 ccm von 1,287 bis 1,221 ¹⁾).

III. Andere Ketten bestanden aus einem mit Kupferjodür überzogenen Kupferdraht und aus Legierungen von Kupfer und Zink, welche beide in eine Lösung von Jodzink tauchten. Die elektromotorischen Kräfte wurden mittelst des Elektrometers in Volts gemessen. Sie waren:

Proc. Cu	100	75,4	54,4	36,5	35,9	33,8	29,2
	— 0,020	— 0,020	+ 0,040	0,085	0,160	0,580	0,600
		28,0 bis 12,1	3,5	0			
		0,580 „ 0,690	0,590	0,600 V.			

Bei wachsendem Zinkgehalt ist also die elektromotorische Kraft der Legierungen zuerst nahe gleich der des Kupfers und steigt dann plötzlich auf nahezu diejenige des Zinks, bei der Legierung CuZn_2 mit 32 Proc. Cu.

IV. Kupfer-Zinnlegierungen in Zinnchlorür (33 g SnCl_2 , 1750 g Wasser, 17,5 ccm HCl) gegenüber einem mit Kupferchlorid überzogenen Kupferdraht oder in Zinnsulfatlösung gegenüber einem durch eine Thonzelle davon getrennten Kupferdraht in Kupfersulfatlösung in der ersten Lösung, ergaben bei zunehmendem Zinngehalt erst eine sehr nahe constante elektromotorische Kraft von etwa 0,02 Volts, dann bei 40 Proc. Zinn eine plötzliche Steigerung derselben von 0,02 bis 0,24 Volts, worauf bei höheren Zinngehalten die Kraft nur bis etwa 0,26 Volts steigt. In der zweiten Lösung war unter etwa 40 Proc. Zinngehalt die elektromotorische Kraft etwa zwischen 0,13 bis 0,09 Volts, und stieg wieder bei etwa 40 Proc. Gehalt plötzlich auf 0,53 Volts. Auch hier scheint der Grund der plötzlichen Steigerung die Bildung einer Verbindung Cu_3Sn mit 38,36 Proc. Zinn zu sein ²⁾).

V. Die elektromotorische Kraft ³⁾ von Ketten mit Zinn-Bleilegierungen gegenüber einer mit Chlorblei bedeckten Bleipatte in schwach saurer Lösung von Zinnchlorür ist bei reinem Zinn 0,035 V., Zinn mit 1, 10, 50, 70 Proc. Blei 0,025, 0,020, 0,015, 0,015 V. Ueber 10 Proc. Zinn hinaus hat also weiterer Zusatz von Zinn keine Wirkung mehr. Den niedrigsten Schmelzpunkt hat die Legierung mit 60,3 Proc. Zinn, während Sn_3Pb 63,7 Proc. Zinn enthält. Die Legierungen sind nicht an allen Stellen gleichmässig. — Blei-Zinklegierungen sind nicht gleichmässig. Mit 1 Proc. Zink ist die elektromotorische Kraft gegen Blei 0,483 V.; reines Blei giebt 0,496 V. Auch hier scheint keine Verbindung zu entstehen. — Zink- und Zinnlegierungen in Zinkchlorid- oder Zinnchlorürlösung gegen Zinn haben die elektromotorische Kraft: reines Zink 0,536, Zinn mit 1, 10, 50, 70 Proc. Zink legirt alle etwa 0,536. Ein Anzeichen einer Verbindung ist nicht vorhanden. — Bleilegierung mit 3 Proc. Cd

¹⁾ Laurie, Proc. Roy. Edinb. Soc. 1884/85, 328; Beibl. 10, 238. —

²⁾ Laurie, Journ. chem. Soc. 302, 104, 1888; Beibl. 12, 373. — ³⁾ Laurie, Journ. chem. Soc. 325, 677, 1889; Beibl. 14, 530.

und Zinnlegierung mit 3 Proc. Cd gaben 0,264 und 0,292 V., dagegen reines Cadmium 0,322 V. Auch hier scheinen keine Verbindungen gebildet zu werden.

VI. Nach Armstrong¹⁾ verhalten sich gegenüber Platin in Salpetersäure auch ähnlich Zinn-Zinklegierungen. Quecksilber-Zinn- und Blei-Zinnlegierungen verhalten sich mehr wie das positive Metall. Bei Zinn-Zinklegierungen steigt die elektromotorische Kraft von der des reinen Zinns bei Verminderung der Menge des letzteren.

VII. Ketten aus einer reinen Goldplatte in Goldchloridlösung gegenüber Legierungen von Gold und Zinn in Zinnchloridlösung ergeben folgende elektromotorische Kräfte *E*:

Proc. Zinn:	—	10,07	23,1	26,01	28,5	34,9	35,9	40,0	50	—
<i>E</i>	0,667	0,923	0,932	0,923	0,941	0,932	0,950	1,215	1,279	1,425

Es findet also zwischen den beiden Legierungen, die 35,9 und 40 Proc. Zinn enthalten, eine plötzliche Aenderung der elektromotorischen Kraft statt, die auf die Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung AuSn hinweist. Eine entsprechend dieser Formel hergestellte Legierung erwies sich als äusserst brüchig und besass in einzelnen Stücken die Kraft 1,2, in anderen 0,95 Volts, je nachdem zufällig geringe Mengen Gold oder Zinn im Ueberschuss anwesend waren. Andere Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung, ausser der erwähnten, konnten nicht constatiert werden. Die elektrischen Leitfähigkeiten liessen auf drei bestimmte Verbindungen an Gold und Zinn, Au₄Sn, AuSn, Au₂Sn₃, schliessen²⁾.

Elektromotorische Kräfte von Elementen mit gemischten Salzlösungen.

Bestimmungen von Blochmann³⁾.

941 Die Elemente waren nach Art des Daniell'schen aus einem Kupfer- und einem amalgamirten Zinkcylinder unter Zwischensetzung eines Thoncylinders gebildet. Die Elemente wurden an beiden Elektroden entweder mit den ungemischten Lösungen der Salze beider Metalle und gleichen Säuren oder mit gleich zusammengesetzten Mischungen der verschiedenen Salze der Metalle gefüllt. Die gemischten Lösungen der angewandten Sulfate, Chloride, Nitrate von Zink und Kupfer enthielten $\frac{1}{30}$ Mol., die der mit Acetaten gemischten $\frac{1}{250}$ Mol. Salz.

Wurde das Element nur mit den Lösungen der Nitrate, Chloride oder Sulfate ($\frac{1}{30}$ Mol.) gefüllt, so betrugen die mit dem Hankel'schen Elektrometer gemessenen elektromotorischen Kräfte 867, 1094, 1104 Volts. Bei Verwendung von Mischungen ergibt sich, wenn *M* das Mischungs-

¹⁾ H. E. Armstrong, Chem. News 53, 211, 1886; Beibl. 10, 506. —

²⁾ Laurie, Phil. Mag. [5] 33, 94, 1892; Beibl. 16, 544. — ³⁾ G. J. R. Blochmann, Wied. Ann. 37, 564, 1889.

verhältniss der Lösungen der Nitrate *N*, Sulfate *S* und der Chloride *Cl* ist, die elektromotorische Kraft *E* in Millivolts.

<i>M</i>	19:1	9:1	5:1	3:1	2:1	1:1	1:2	1:4	1:5	1:7	1:19
<i>N</i> u. <i>S</i>	838	827	852	852	850	861	870	879	880	894	921
<i>Nu. Cl</i>	795	836	851	870	892	897	899	936	943	960	1005

Wurde das Element mit reinen Salzlösungen ($\frac{1}{230}$ Mol.) gefüllt, so war die elektromotorische Kraft für die Acetate (*A*) 1129, Chloride 982, Nitrate 740, Sulfate 1102 in Millivolts und für die Gemische *M*.

<i>M</i>	19:1	7:1	3:1	1:1	1:3	1:7	1:19
<i>A</i> u. <i>S</i>	1135	1137	1138	1137	1125	1112	1094
<i>A</i> u. <i>Cl</i>	1063	1071	1062	1040	1015	1001	980
<i>A</i> u. <i>N</i>	931	937	905	900	790	831	812

Bei den aus Sulfaten und Chloriden oder Acetaten, oder aus Chloriden und Acetaten gemischten Lösungen ist also die elektromotorische Kraft nahe das Mittel der elektromotorischen Kräfte der Elemente mit den einzelnen Lösungen. Die Abweichungen sind meist negativ, nur bei den Mischungen von Nitraten und Acetaten bei stärkerem Ueberwiegen der ersteren positiv. Sie erreichen bei Mischungen von Nitraten und Sulfaten (1:7) und Nitraten und Acetaten den grössten Werth (etwa 16 Proc.).

Sehr kleine Mengen von Chloriden vermindern die elektromotorische Kraft im Nitratedelemente sehr erheblich, eine Spur von Chlorid in einem Nitratedelemente drückt die elektromotorische Kraft von 867 auf 774 Millivolts herab¹⁾.

Bestimmungen von Alder Wright und C. Thompson²⁾.

Die elektromotorische Kraft *E* eines aus zwei Metallen und den 942
Lösungen ihrer Salze zusammengesetzten Elementes wächst bei Erhöhung der Concentration der Lösung am elektronegativen und sinkt bei der am elektropositiven Metall um zwei Werthe *a* und *b*, so dass allgemein $E = e + a - b$ ist, wo *a* und *b* von einander unabhängig sind. Sie sind bei oberflächlich amalgamirtem Cu, Zn, Cd cet. par. am grössten, bei frisch galvanoplastisch überzogenen Platten und frisch polirten, gegossenen Platten immer kleiner. Je nach den Lösungen kann $a >$, $<$ und $= b$ sein.

Besteht eine Zelle aus Zink in Zinksulfatlösung gegenüber Blei in Bleisulfat, suspendirt in Zinksulfatlösung, so nimmt das Blei das höchste Potential an, zudem ist *a* für einen bestimmten Zuwachs der Concentration der das Bleisulfat enthaltenden Lösung negativ. — In einzelnen Fällen, z. B. bei einem Brei von schwefelsaurem Quecksilberoxydul in Zinksulfatlösung, ist *a* negativ und steigt mit der Stärke der Lösung, während es bei Bleisulfat in Zinksulfatlösung negativ ist, aber dabei ein

¹⁾ Vergl. auch die späteren Versuche von Speyers, §. 886. — ²⁾ Alder Wright und C. Thompson, Phil. Mag. [5] 17, 282, 377, 1884; 19, 1, 1885; Beibl. 8, 830; 9, 452.

Maximum erreicht und dann abnimmt. In anderen Fällen (Silberchlorid in Chlorzinklösungen) ist α erst negativ, erreicht ein Maximum, sinkt auf Null, wird positiv und steigt dann dauernd.

Ganz ähnliche Resultate ergeben sich mit einer Daniell'schen Kette, bei der die Kupferplatte mit einem Gemisch von $m \text{ CuSO}_4 + n \text{ ZnSO}_4 + 100 \text{ aq}$ umgeben ist. Liegt m zwischen 0,254 und 0,5, so dass die Lösung in Bezug auf den Kupfervitriol verdünnt ist, so wächst bei wachsendem n (von 0 bis zum Maximum der Concentration) der negative Werth allmählich an Grösse. Ist m zwischen 1,0 und 1,4, so ist erst α negativ, wächst bis zu einem Maximum, sinkt auf Null und wird positiv. Ist m grösser, etwa 1,77, also die Lösung ziemlich mit Kupfersulfat gesättigt, so ist α positiv und wächst mit wachsendem n . Die Werthe von α hängen hierbei selbstverständlich von dem Stoff und der Umgebung des anderen (elektropositiven) Metalls nicht ab, wie es dem elektromotorischen Gesetz, abgesehen von der Erregung an der Contactstelle der Lösungen unter einander, entspricht.

In Betreff einer grossen Anzahl derartiger Bestimmungen für Ketten von Kupfer, Cadmium, Silber, Blei, Eisen, Quecksilber, Magnesium und Aluminium in verschiedenen concentrirten Lösungen ihrer Sulfate, Nitrate, Acetate, Chloride, Bromide und Jodide gegenüber amalgamirtem Zink in Lösung von Zinkvitriol von gleichem Moleculargehalt müssen wir auf die Originalangaben verweisen.

g) Einfluss der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft der Elemente.

943 Poggendorff¹⁾ schaltete zwei einfache galvanische Ketten von Kupfer und amalgamirtem Zink in Kochsalzlösung oder verdünnter Schwefelsäure in entgegengesetzter Stellung hinter einander in den Schliessungskreis eines Galvanometers. Dasselbe zeigte keinen Ausschlag. Auch beim Erwärmen der einen Kette trat ein solcher nicht hervor.

Petruschefsky (l. c., §. 918) fand die elektromotorische Kraft des Grove'schen und Daniell'schen Elementes zwischen $+3$ und 70° constant. Nach Lindig²⁾ ändert sich die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes beim Erwärmen bei Anwendung von Zinkvitriollösung kaum, sie steigt bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure an Stelle der Zinkvitriollösung bei dem Erwärmen ein wenig (von $8,5^\circ$ bis 37° etwa von 100 bis 103,6).

Nach Crova³⁾, welcher seine Elemente aus U-förmigen Glasröhren bildete, deren Biegung mit feinem Sand gefüllt war und deren Schenkel

¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 50, 264, 1864. — ²⁾ Lindig, Pogg. Ann. 123, 1, 1864; auch Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 2, 335, 1864. — ³⁾ Crova, Compt. rend. 68, 440, 1869.

die Flüssigkeiten und Metallplatten enthielten, soll bei Bestimmung mittelst der Compensationsmethode die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette mit der Temperaturerhöhung langsam abnehmen, die Kraft einer Kette Zink, Zinkchlorür, Platinchlorid, Platin ($= 1,21 D$) langsam zunehmen, namentlich bei niedriger Temperatur; die Kraft der Smee'schen Kette soll dabei constant bleiben.

Nach Preece¹⁾ sinkt die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette beim Erwärmen in einem Wasserbade erst schnell, dann langsam und wächst endlich bis 100° . Bei der Abkühlung bleibt die Kraft ungeändert. Vermuthlich sind während des Erwärmens und Abkühlens die Temperaturen der Elektroden in entgegengesetztem Sinne ungleich.

Die Kraft der Bichromatkette sinkt mit der Erwärmung und steigt bei der Abkühlung; bei einer Kette mit zwei Flüssigkeiten von 19° bis 100° etwa um 1,6 Proc., mit einer Flüssigkeit von 14° bis 100° um 6 Proc.

Die Kraft der Leclanchékette bleibt fast constant.

Der Widerstand der Daniell'schen Kette mit aussen befindlicher Zinkvitriollösung sinkt aus dem oben angeführten Grunde beim Erhitzen erst schnell, dann langsam von 0 bis 100° z. B. von 4 bis 1 Ohm; beim Abkühlen ist er bei den correspondirenden Temperaturen grösser als beim Erwärmen. Beim Stehen nimmt der Widerstand wieder ab.

Bei der Bichromatzelle ist die Abnahme des Widerstandes beim Erwärmen und die Zunahme beim Abkühlen fast gleich; sie beträgt bei derselben und ebenso bei der Leclanchékette mehr als 50 Proc.

Stellt man die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette 944 durch eine Formel $E = E_0 + at + bt^2$ dar, so ist nach G. Meyer²⁾ für ein Element mit Kupfervitriollösung vom Proc.-Gehalt C an CuSO_4 bei den Gehalten G der Schwefelsäure:

C	G	1,3	6,7	12,0	19,5	25,7	29,5	34,9	48,2 Proc.
15,9 Proc.	E_0	1,180	1,183	1,178	1,185	1,173	1,157	1,155	1,144
	$10^6 \alpha$	765	963	1780	1830	2990	2740	1380	1240
7,7	E_0	1,194	1,194	—	1,202	1,189	1,186	1,182	—
	$10^6 \alpha$	317	481	—	487	807	998	878	—
1,3	E_0	1,211	1,220	—	1,229	1,229	1,233	—	—
	$10^6 \alpha$	— 128	+ 334	—	446	894	1060	—	—

a hat also ein Maximum bei einem Gehalt der Schwefelsäure von etwa 30 Proc.; dasselbe liegt für verschiedene Concentrationen der Kupfersulfatlösung an derselben Stelle. b ist sehr klein. Bei Elementen mit Zinkvitriollösung von 1,8 Proc. Gehalt nimmt von 0 bis 40° die elektromotorische Kraft zu; bei 11,3 Proc. Gehalt von 25,0 Proc. nimmt bei gleich bleibender Concentration der Kupferlösung von 0 bis 20 und 40°

¹⁾ Preece, Proc. Roy. Soc. 35, 48, 1883; Beibl. 7, 616. — ²⁾ G. Meyer, Wied. Ann. 33, 265, 1891.

die Kraft erst ab, dann zu, bei letzterer Lösung stärker. Verdünnung der Kupferlösung verkleinert die Temperaturcoefficienten ¹⁾).

- 945 Die Kette Wismuth, reine Phosphorsäure, schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfer, deren Lösungen in zwei durch einen Heber verbundenen Gefässen sich befinden, ändert nach Raoult l. c. §. 879 ihre elektromotorische Kraft kaum beim Erhitzen der Phosphorsäure bis 300°. Beim Abkühlen von 280 bis 250° sinkt sie, obgleich das Wismuth dabei seinen Aggregatzustand ändert, nur von 23,3 bis 23,1.

Die Kette Eisen, Kupfer, verdünnte Schwefelsäure (spec. Gew. 1,753) giebt bei 25° C. einen Strom durch die Flüssigkeit vom Eisen zum Kupfer, bei 140 bis 150° einen umgekehrten Strom ²⁾).

Die Angaben über die Wirkung der Erwärmung der Contactstellen der einzelnen zur Kette vereinten Substanzen siehe im Capitel „Thermoelektricität“.

Bestimmungen von Alder Wright³⁾ für die Kette von
Latimer Clark.

- 946 Die Kette bestand aus einem U-förmigen Rohr mit einem weiten und einem engen Schenkel, welches unten mit Quecksilber gefüllt war. Durch das enge Rohr ging ein Platindraht in das Quecksilber. Im weiteren Schenkel war dasselbe mit einer 15 bis 20 mm dicken Schicht von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und Zinksulfatlösung bedeckt, in welche ein ganz reiner Zinkstab 4 bis 5 mm tief eintauchte. Die elektromotorische Kraft wurde mit dem Galvanometer gemessen. Sie wächst zuerst zuweilen während einiger Tage, bleibt aber dann lange constant.

Je schwächer die Zinklösung ist, um so höher ist die elektromotorische Kraft. Sie steigt nahe proportional der Verdünnung um etwa 2 Proc. bis zur grössten Verdünnung. Um den Einfluss der Luft zu untersuchen, wurde in den einen unteren Schenkel eines A-förmigen Rohres Quecksilber, in den anderen eine Zinkplatte gebracht, von welchen eingeschmolzene Platindrähte die Leitung nach aussen vermittelten. Der nachher ausgezogene obere Schenkel wurde mit einer Glasröhre verbunden, welche in ein die Paste enthaltendes Gefäss eintauchte. Die letztere wurde ausgekocht, während der Apparat evacuirt war, und dann durch Zulassen von Luft in das A-Rohr hineingepresst. Die elektromotorische Kraft dieser von Luft ganz befreiten Zellen war die gleiche, wie mit Luft. Ein Gehalt an schwefelsaurem Quecksilberoxyd vermin-

¹⁾ Versuche von Grove mit Elementen mit Gold- und Platinplatten in leicht zersetzbaren Flüssigkeiten, Lösungen von H_2O_2 , CrO_3 u. s. f. gaben beim Erwärmen oft Umkehrungen, wie zu erwarten, da sich hierbei die Lösung der einen oder anderen Elektrode mehr oder weniger zersetzt. Gore, Birmingham Phil. Soc., 11. Juni 1885; Beibl. 9, 747. — ²⁾ Silvanus P. Thompson, Rep. Brit. Assoc. 1881, 552; Beibl. 9, 48. — ³⁾ Alder Wright, Phil. Mag. [5] 16, 25, 1883; Beibl. 7, 907.

dert die elektromotorische Kraft bis um 4 bis 5 Proc. Bei Temperaturänderungen der Kette von 15,5° C. an um ± 10 bis 12° ist die elektromotorische Kraft

$$1,457 [1 - (t - 15,5) 0,00041] \text{ Volt } ^1).$$

Der Werth 1,457 muss nach neueren Bestimmungen durch 1,433 ersetzt werden.

Bei Strömen unter 0,01 Amp. soll sich die Stromstärke durch die Polarisation nicht um 0,5 Proc. ändern ²⁾).

h) Zwei Metalle und feste Elektrolyte.

Versuche von G. Meyer³⁾, Ströme zwischen festem Glas und Amalgamen.

Frisch geblasene, mit Wasser längere Zeit abgekochte Reagens- 947 gläser zeigen beim Füllen und Einsenken in Quecksilber und Verbindung desselben durch Graphitelektroden mit einem Capillarelektrometer keine elektromotorische Kraft.

Zur Untersuchung der Amalgame wurde in ein Reagensglas eine, oben an einen Platindraht angeschmolzene, daselbst mit Glas umgebene Kohlenelektrode eingesenkt, das betreffende Metall hineingethan, das Rohr evacuirt, Quecksilber hineindestillirt und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Natriumamalgam wurde in den Apparat nach der Methode von Warburg eingeführt, indem der Apparat nur mit Quecksilber versehen, dann in ein Rohr mit Natriumamalgam eingesenkt und ein Strom eines 1000gliederigen Accumulators von aussen nach innen hindurchgeleitet wurde. Dann wurde der Apparat in ein weiteres Rohr mit Quecksilber und einer Graphitelektrode eingesenkt, auf 200 bis 250° erhitzt und an einem geachten Capillarelektrometer die elektromotorischen Kräfte *E* abgelesen. Dieselben sind in Volts für Amalgame vom Gehalt:

	Thüringer Glas		Bleiglas		Böhmisches Glas	
	Proc.	<i>E</i>	Proc.	<i>E</i>	Proc.	<i>E</i>
Mg	0,34	1,660	—	1,490	0,25	1,712
Na	0,27	1,540	—	—	—	—
Zn	0,62	1,055	0,89	1,198	0,83	1,154
Sn	1,53	1,029	0,63	0,903	1,05	1,045
Cd	0,99	0,836	0,75	0,836	1,15	0,809
Pb	1,55	0,759	0,73	0,788	1,43	0,808
Ag	0,46	0,546	0,47	0,626	0,58	0,490

¹⁾ Carhart giebt die Formel $E_1 = E [1 - 0,0387 (t - 15) + 0,068 (t - 15)^2]$; Phil. Mag. [5] 28, 420, 1889; Beibl. 14, 125. — ²⁾ Threlfall und Pollack, Phil. Mag. [5] 28, 353, 1889; Beibl. 14, 183. — ³⁾ G. Meyer, Wied. Ann. 40, 244, 1890.

Sie haben also dieselbe Reihenfolge für die verschiedenen Glassorten.

Bei Natriumamalgam lässt sich die elektromotorische Kraft bei verschiedenen Temperaturen durch die Formel $E = E_{200} + at$ darstellen, wo E_{200} bei Gehalten von 0,0044 bis 0,273 Proc. von 1,066 bis 1,547 steigt, a von $-0,00162$ bis -0 sinkt und dann bis $+0,00043$ steigt.

Ketten mit elektrolysirbaren Schwefelmetallen.

948 Da Halbschwefelkupfer und Schwefelsilber elektrolytisch leiten, so können sie auch an Stelle von Salzlösungen u. dgl. m. zwischen Metallplatten zur Herstellung von galvanischen Ketten verwendet werden. Derartige Ketten hat Shelford Bidwell¹⁾ construiert.

Eine Kupferplatte von 6,3:5 cm Oberfläche wird mit einer dünnen Schicht Kupfersulfid bedeckt und dasselbe mittelst eines Polirstahls hinaufgepresst. Darauf wird eine Schicht Schwefelsilber und auf diese eine Silberplatte von gleicher Grösse mit der Kupferplatte stark festgepresst. Besser wird die Silberplatte vorher auf der Unterfläche mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bestrichen und erhitzt, wodurch Nebenschlüsse von etwa durch das Schwefelsilber hindurchgepresstem Schwefelkupfer vermieden werden. Die elektromotorische Kraft dieser Kette, in welcher Silber das positive Element ist, ist 0,05 bis 0,07 Volt, der Widerstand etwa 7 Ohm.

Wächst die Menge des Schwefelkupfers im Verhältniss zum Schwefel, so nimmt der sehr grosse Widerstand, aber auch die elektromotorische Kraft ab.

Eine Zelle nur mit Schwefelkupfer giebt keinen Strom. Eine Zelle mit Schwefelsilber giebt einen Strom, der entgegengesetzt ist dem bei Zusatz von Schwefel zum Sulfid erhaltenen. Kupfer mit Gold und Eisen geben keinen Strom bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Strom in einer Silber-Kupferzelle bei Zusatz von Schwefel zum Sulfid wird durch die Wirkung von Licht geschwächt, von Wärme gesteigert.

Geht ein Batteriestrom durch zwei mittelst Schwefelkupfer mit Schwefel getrennte Silberplatten, so polarisiren sie sich; bei Verbindung mit dem Galvanometer entsteht ein sehr kurz dauernder, dem Batteriestrom entgegengerichteter Strom, dem ein mehrere Stunden dauernder, dem ersten gleich gerichteter folgt. Einmal wurde auch eine zweite Umkehrung beobachtet.

Bestimmungen von Negbaur²⁾.

949 Die festen, geschmolzenen und dann erstarrten Salze wurden zwischen zwei Metallplatten gebracht.

¹⁾ Shelford Bidwell, Nat. 32, 345, 1885; Phil. Mag. [5] 20, 322, 1885. Beibl. 9, 793. — ²⁾ Negbaur, Dissertation. Leipzig, 1892. Wied. Ann.

Die Bestimmungen geschehen mittelst des Hankel'schen Elektrometers durch Vergleichung mit einem Latimer-Clarkelement, für kleinere Kräfte auch mit einer Concentrationskette. Als Einheit der elektromotorischen Kräfte gilt ein Volt.

In allen Combinationen ladet sich das erstgenannte Metall positiv, der Strom geht also zu demselben durch die Salze; nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch ist es also elektronegativ.

Erwärmung ändert die elektromotorische Kraft nur sehr wenig, so für die Kette $\text{Pt} | \text{PbCl}_{\text{kryst.}} | \text{Cu}$ von 24° bis 550° nur von 0,289 bis 0,304, für $\text{Pt} | \text{PbBr}_{2\text{kryst.}} | \text{Ag}$ von 15 bis 301° von 0,411 bis 0,399.

Die Structur hat keinen wesentlichen Einfluss. Sind die Salze krystallinisch oder amorph, so ergibt sich die elektromotorische Kraft nahe gleich. Ebenso ist ein Einfluss der Umwandlung des Jodsilbers bei 145° und des Jodquecksilbers bei 150° nicht deutlich zu erkennen.

Wird in der Kette $\text{Ag} | \text{AgBr}_{\text{fest}} | \text{PbBr}_2 | \text{Pb}$ das Bromblei fest oder in Lösung genommen, so ergeben sich folgende Kräfte:

fest	gesättigt	$\frac{3}{4}$ ges.	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{64}$	Spur
0,425	0,420	0,400	0,368	0,471	0,510	0,516	0,510

Als constante Ketten sind zu nennen (die Kräfte sind Mittelwerthe, die nicht eingeklammerten Zahlen gelten für die krystallinische, die eingeklammerten für die amorphe Modification):

$\text{Ag} \text{AgCl} \text{PbCl}_2 \text{Pb}$	0,504 (0,525)	$\text{Ag} \text{AgJ} \text{PbJ}_2 \text{Pb}$	0,210 (0,207)
$\text{Ag} \text{AgBr} \text{PbBr}_2 \text{Pb}$	0,425 (0,411)		
$\text{Hg} \text{HgCl} \text{AgCl} \text{Ag}$	0,06 bis 0,09	$\text{Hg} \text{HgJ}_2 \text{HgJ}_2 \text{Ag}$	0,17
$\text{Hg} \text{HgBr}_2 \text{AgBr} \text{Ag}$	0,07 „ 0,10		

Treten an Stelle der Mercurisalze die entsprechenden Mercurosalze, so sind die Kräfte für $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = > 0,02$, Hg_2Br_2 0,08, Hg_2J_2 0,111. Wird das trockene, feste AgBr durch geschmolzenes und erkaltetes AgBr ersetzt, so ändert sich die elektromotorische Kraft nicht. Ferner:

$\text{Hg} \text{HgCl}_2 \text{PbCl}_2 \text{Pb}$	0,520 (0,500)	$\text{Hg} \text{HgJ}_2 \text{PbJ}_2 \text{Pb}$	0,309 (0,326)
$\text{Hg} \text{HgBr}_2 \text{PbBr}_2 \text{Pb}$	0,534 (0,519)		

Mit Mercurisalzen statt der Mercurosalze werden die Kräfte für Hg_2Cl_2 0,01, Hg_2Br_2 0,310 (0,99), Hg_2J_2 0,602 (0,598). Ferner:

$\text{Hg} \text{HgBr}_2 \text{PbJ}_2 \text{Pb}$	0,520	$\text{Ag} \text{AgJ} \text{PbCl}_2 \text{Pb}$	0,524
$\text{Ag} \text{AgBr} \text{HgBr}_2 \text{Pb}$	0,261 (0,248)	$\text{Ag} \text{AgJ} \text{HgJ}_2 \text{PbJ}_2 \text{Pb}$	0,376

Inconstante Ketten sind die folgenden:

1) **Pt | S | R:**

S	Zn	Pb	Ag	Cu
PbCl ₂	(0,912) ¹⁾	0,600 (0,580) ²⁾	0,396 (0,400)	0,315 (0,272)
PbBr ₂	(0,860) ⁴⁾	(0,592) ⁵⁾	0,415 (0,405)	0,326 (0,320)
PbJ ₂	(0,750) ⁷⁾	0,610 (0,574) ⁸⁾	0,421	(0,249)
AgCl	0,205 ¹⁰⁾	0,029	—	—
AgBr	0,193 ¹⁹⁾	—	0,064	—
AgJ	0,203 ¹⁶⁾	—	0,071 (?) ¹⁷⁾	—
HgCl ₂	0,09 (?)	—	0,009 (?)	—
HgBr ₂	1,091 ¹⁹⁾	0,238 ²⁰⁾	—	—
HgJ ₂	0,829 ²¹⁾	—	—	—
ZnS	0,764	—	—	—
Cu ₂ S	0,012	—	—	—
TlS	0,019	—	—	—
Sb ₂ S ₃	0,402	—	—	—

2) **Ag | S | R:**

S	Zn	Pb	Ag	Cu
PbCl ₂	—	(0,169)	—	—
PbBr ₂	—	(0,176)	—	—
PbJ ₂	(0,339)	(0,171)	—	—
AgCl	0,182 ¹²⁾	0,028	—	—
AgBr	0,189 (?) ¹⁴⁾	0,020 ¹⁵⁾	—	—
AgJ	0,149 ¹⁸⁾	0,023	—	—
HgBr ₂	—	0,238 ²⁰⁾	—	—
HgJ ₂	—	0,07 (?) ²²⁾	—	—

3) **Pb | S | R:**

S	Zn	Pb	Ag	Cu
PbCl ₂	0,210 ³⁾	—	—	—
PbBr ₂	0,213 ⁶⁾	—	—	—
PbJ ₂	0,200 ⁷⁾	—	—	—

4) Ferner **Pt | S | R:**

S	CuCl ₂	Cu ₂ Cl ₂	ZnO	CoB	BaCrO ₄
R	Cu	Zn	Zn	Zn	Zn
E	0,065	0,725	0,196	0,385	0,852.

Wird durch die Elemente ein äusserer Strom geleitet, so dass sie bis zum Maximum polarisirt waren, so waren die elektromotorischen Kräfte bei:

1) 1,65, 2) 0,924, 3) 0,215, 4) 1,65, 5) 1,28, 6) 0,210, 7) 1,18, 8) 1,22, 9) 0,210, 10) 1,23, 11) 1,23, 12) 0,189, 13) 1,26, 14) 0,300, 15) 0,419, 16) 0,810, 17) 0,676, 18) 0,07, 19) 1,26, 20) 0,520, 21) 1,452, 22) 0,368.

Von allen constanten Ketten setzt sich nur in denen die chemische Wärme völlig in elektrische Energie um, in welchen zwischen Silber und Blei die Chloride, Bromide und Jodide beider Metalle geschaltet sind.

Die Metalle lassen sich in eine Reihe Pt, Hg, Cu, Ag, Pb, Zn ordnen von denen jedes den positiven, jedes folgende den negativen Pol der

Kette bildet. Die Reihe ist dieselbe, wie für die betreffenden Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Silbers, welches bei den festen Salzen gegen Kupfer negativ ist.

Werden zwischen die Salze der Ketten $\text{Ag} | \text{AgBr} | \text{PbBr}_2 | \text{Pb}$ oder $\text{Ag} | \text{AgJ} | \text{PbJ}_2 | \text{Pb}$, deren elektromotorische Kräfte 0,418 und 0,214 sind, andere Salze, z. B. HgBr_2 und HgJ_2 , geschaltet, so sind die Kräfte 0,518 und 0,378; die Salze folgen also nicht dem Spannungsgesetze.

Bei den inconstanten Ketten ist die elektromotorische Kraft von der Stellung der Elektroden in der Spannungsreihe abhängig. Die Combinationen $\text{Pt} | \text{MR} | \text{Zn}$ haben die grössten, $\text{Cu} | \text{MR} | \text{Ag}$ die kleinsten Kräfte.

Bei wechselndem Säureradical R ist stets, wenn keine secundären Processe einwirken, und M die Metalle sind, wie selbstverständlich:

$$\text{M}_1 | \text{M}_4\text{R} | \text{M}_2 + \text{M}_2 | \text{M}_4\text{R} | \text{M}_3 = \text{M}_1 | \text{M}_4\text{R} | \text{M}_3.$$

i) G a s k e t t e n.

Bestimmungen von Beetz.

Ausser den §. 286 u. flgde. erwähnten Versuchen von Grove über die 950 Spannungsreihen des mit Gasen beladenen Platins sind namentlich von Beetz ¹⁾ Bestimmungen der elektromotorischen Kräfte der Gasketten gemacht worden.

Glasröhren von 16 cm Länge waren oben durch eingeschnittene Korke geschlossen, durch welche platinirte Platinbleche in sie hineinhingen. — Die platinirten Bleche waren zuerst alle in verdünnter Schwefelsäure einer anderen Platinplatte gegenübergestellt und mit dem positiven Pol einer Säule verbunden worden, während letztere Platte mit dem negativen Pol verbunden war. Durch den entwickelten Sauerstoff wird aller an den platinirten Blechen etwa haftender Wasserstoff zerstört. Um auch den Sauerstoff oder das Chlor, welches vom Platiniren her auf ihnen blieb, zu entfernen, wurden die Platten mit einer anderen Platte durch einen Draht verbunden und mit derselben in Lösung von Platinchlorid gesetzt, wo der zwischen beiden Platten entstehende Strom den Sauerstoff und das Chlor zerstörte. Eine der Röhren, in denen die Platinplatten befestigt waren, wurde erst mit kochendem Wasser, dann mit kochender verdünnter Schwefelsäure (mit 1 Proc. concentrirter Säure) gefüllt, so in ein mit derselben Säure gefülltes Glasgefäss hineingehängt, und mit dem zu untersuchenden Gase so weit gefüllt, dass das Platinblech noch etwa mit einem Drittel seiner Länge in die Säure hineinragte. Je zwei so vorgerichtete Apparate wurden durch ein in die Gläser eingehängtes und mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes \cap förmiges Rohr, dessen beide Enden mit Blase geschlossen waren, verbunden, und dadurch

¹⁾ Beetz, Pogg. Ann. 77, 493, 1849.

eine Verbindung beider Apparate zu einem Gaselement hergestellt. Die Elemente wurden mittelst der aus den oberen Enden der Röhren herausragenden Enden der Platinbleche mit einer Grove'schen Kette nach der Poggendorff'schen Compensationmethode verglichen.

Die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette war gleich 42 gesetzt, wobei die Kraft einer Kette, die bei einem Gesamtwiderstande von 1 cm Neusilberdraht vom specif. Gew. 8,689, von dem 1 cm 0,00683 g wiegt, in einer Minute 13,36 ccm Knallgas entwickelt, gleich 1 gesetzt ist. Eine Beziehung auf das Volt ist hiernach nicht möglich.

Von den direct gefundenen Zahlen erwähnen wir beispielshalber nur folgende. — Es waren die elektromotorischen Kräfte:

Platin in Sauerstoff	gegen Platin in Wasser	. .	3,49
" " Wasserstoff	" " Sauerstoff	. .	23,98
" " "	" " Wasser	. .	20,48
" " "	" " Kohlenoxyd	. .	12,12
" " Kohlenoxyd	" " Brom	. . .	16,37
" " Wasserstoff	" " "	. . .	28,32
" " Luft	" " Chlor	. . .	9,50
" " Wasserstoff	" " "	. . .	30,25
" " "	" " Luft	. . .	20,50

Aus diesen und vielen anderen Resultaten folgt, dass die mit den Gasen überzogenen Platinplatten bei ihrer Berührung mit verdünnter Säure gleichfalls dem elektromotorischen Gesetze folgen, wie wir dies schon §. 290 angegeben haben. Wir wiederholen, dass auch hier stets die Summe aller einzelnen, an den Berührungsstellen der heterogenen Körper erregten elektromotorischen Kräfte beobachtet war, so z. B. in dem letzterwähnten Beispiele die elektromotorische Kraft:



- 951 Als Mittel der vielen höchst sorgfältigen Beobachtungen ergeben sich die Werthe in folgender Tabelle, welche die elektromotorische Kraft der mit den verschiedenen Gasen beladenen Platinbleche bei ihrer Zusammenstellung mit einem mit Wasserstoff beladenen Platinblech in verdünnter Schwefelsäure angeben. Bei der Berechnung der zweiten Columne ist nach den Bestimmungen von Beetz (§. 922) die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette D gegen die der Grove'schen Kette G , $D = 100/170,8 G$ gesetzt.

		$D = 100$
Platinirtes Platin mit Chlor	— 31,49 — 46,6
" " " Brom	— 27,97 — 32,3
" " " Sauerstoff	— 23,98 — 16,1
" " " Jod ¹⁾	— 23,91 — 15,8
" " " Stickoxydul	— 21,33 — 5,3

¹⁾ Die Bestimmung für Jod, Beetz, Pogg. Ann. 90, 42, 1853.

			$D = 100$	
Platinirtes Platin mit Cyangas	—	21,16	—	5,0
„ „ „ Kohlensäure	—	20,97	—	3,8
„ „ „ Stickoxyd	—	20,52	—	2,1
„ „ „ Luft	—	20,50	—	2,0
Reines Platin	—	20,13		0
Platin mit Schwefelkohlenstoff	—	19,60	+	1,7
„ „ ölbildendem Gas	—	18,86	+	6,7
„ „ Phosphordampf	—	16,06	+	16,1
„ „ Kohlenoxyd	—	13,02	+	28,5
Kupfer	—	3,82	+	65,9
Platin mit Schwefelwasserstoff	—	3,05	+	69,0
„ „ Wasserstoff		0	+	81,4
Zink	+	19,68	+	161,4

Bemerkenswerth ist auch hier die schon §. 287 erwähnte geringe elektromotorische Kraft des vielleicht noch etwas chlorhaltigen, mit Sauerstoff beladenen Platins gegen das reine Platin 16,1, im Verhältniss zu der starken Erregung durch Wasserstoff. Für ganz reinen Sauerstoff ist sie vielleicht Null. Daher neutralisiren schon sehr geringe Mengen Wasserstoff ¹⁾, welche dem Sauerstoff beigemengt sind, seine elektromotorische Thätigkeit.

Blanke Platinplatten an Stelle der platinirten ergeben nahe dieselben elektromotorischen Kräfte.

Die elektromotorischen Kräfte reiner Palladiumplatten in verschiedenen, über verdünnter Schwefelsäure befindlichen Gasen gegen eine in Zinkvitriollösung befindliche amalgamirte Zinkplatte sind von Beetz ²⁾ mittelst der Wheatstone'schen Methode untersucht worden. Wurde davon die elektromotorische Kraft des Zinks gegen reines Palladium in verdünnter Schwefelsäure (1,28 D) subtrahirt, so ergaben sich ($D = 100$) die elektromotorischen Kräfte von Palladium gegen Palladium in

	O	H	Cl	C_2H_4	CO	H_2S
	0	59	76	5	23	41
ber.	—	59	—	4	20	50

Die berechneten Werthe wurden erhalten, indem die elektromotorischen Kräfte des Platins mit 0,73 multiplicirt wurden, da sich $Pd | Pd_H : Pt | Pt_H = 59 : 81$ verhielt. Die elektromotorischen Kräfte des mit den Gasen beladenen Palladiums stehen also in gleichem Verhältniss unter einander, wie die des Platins.

Bei Silberplatten findet dieselbe Proportionalität statt; die elektromotorischen Kräfte sind nur 0,0449 von den mit Platinplatten erhaltenen Werthen.

¹⁾ Matteucci, Compt. rend. 16, 846, 1848. — ²⁾ Beetz, Wied. Ann. 5, 1, 1878.

- 953 Die Potentialdifferenz von mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrähten in verdünnter Schwefelsäure ($1/20$) gegen Zink in concentrirter Zinkvitriollösung wurde auch von Thoma ¹⁾ bestimmt durch Vergleichung der Ablenkungen eines Wiedemann'schen Galvanometers von 12000 Ω Widerstand, sowie eines Mascart'schen Elektrometers mit dem Ausschlag durch ein Daniell-Element — amalgamirtes Zn, concentrirte ZnSO_4 -Lösung, concentrirte CuSO_4 -Lösung, Cu — von der elektromotorischen Kraft $E = 1,07$ Volts. Die Metalle standen in Gläsern, welche durch Heber mit einem dritten mit verdünnter Schwefelsäure verbunden waren.

Die Beladung mit Wasserstoff wurde durch die Ausdehnung des Palladiumdrahtes bestimmt. Der Draht wurde mit dem als Anode dienenden Draht parallel durch einen Kork von unten in eine Glasröhre eingeführt und unten ebenso wie letzterer zu einer Oese gebogen und durch einen hindurchgesteckten Glasstab festgehalten. Oben war an den Palladiumdraht ein dünner Kupferdraht befestigt, der über eine Rolle geführt und mit 1 kg belastet war. Eine Marke gestattete die Verlängerung zu bestimmen.

Danach ist die elektromotorische Kraft des Palladiums gegen das Zink, so lange aller Wasserstoff von demselben absorbirt wird, unabhängig von der absoluten Wasserstoffmenge gleich 0,65. Es entsteht Palladium-Hydrogenium. Ist das Palladium ganz in letzteres umgewandelt, so nähert es sich bei weiterer Beladung mit mehr Wasserstoff immer mehr dem Zink, und erreicht gegen dasselbe die elektromotorische Kraft 0,39 D . Nach dem Oeffnen des polarisirenden Stromes sinkt die Polarisation des übersättigten Palladiums schnell, schon etwa nach einer Minute, selbst wenn der Stromkreis nicht geschlossen ist, auf den Werth vor der Uebersättigung (0,65 bis 0,67).

- 954 Bunsen'sche poröse Gaskohle ergiebt schwächere elektromotorische Kräfte, die ebenfalls den mit Platinplatten erhaltenen proportional sind, und sich zu letzteren wie 0,4687 : 1 verhalten.

Sorgfältig ausgekochte, zuletzt mit der Flüssigkeit, in die sie eingesenkt wurden, behandelte sehr dichte Retortenkohlenstäbe zeigten dagegen bei Umgebung mit Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen bei neueren Versuchen keine elektromotorische Kraft in verdünnter Säure gegen reine Kohle. (Diese Kohlen absorbirten auch kaum Ammoniakgas.) $\text{Zn} | \text{C}$ war $= 1,31 D$. Mit Chlor ergab sich $\text{Zn} | \text{C}_{\text{Cl}} = 1,97 D$, also $\text{C} | \text{C}_{\text{Cl}} = 0,69 D$. In Schwefelwasserstoff nimmt allmählich die elektromotorische Kraft $\text{Zn} | \text{CH}_4\text{s}$ von 1,29 bis 1,02 ab, so dass schliesslich $\text{CH}_4\text{s} | \text{C} = 0,29$ ist. Bemerkenswerth ist die nahe Gleichheit der Werthe $\text{Zn} | \text{Pt}_{\text{Cl}} = 2,07$, $\text{Zn} | \text{Pd}_{\text{Cl}} = 2,04$, $\text{Zn} | \text{C}_{\text{Cl}} = 1,97$, während

¹⁾ Thoma, Centralbl. f. Elektrotechn. 11, 131, 1889; Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 69, 1889; Beibl. 13, 529.

die mit anderen Gasen, z. B. H_2S , beladenen Metalle sich verschieden verhalten.

Hier findet also die oben erwähnte Proportionalität nicht mehr statt.

Werden die Gase elektrolytisch an der Kohle abgeschieden, so sind die elektromotorischen Kräfte grösser. Dann wird $C_{\text{H}} | C = 1,09 D$, $C | C_0 = 1,05 D$, also $C_{\text{H}} | C_0 = 2,14 D$, und $C | C_0 = 0,91 D$ ¹⁾.

Vergleicht man die Stellung der einzelnen reinen Metalle, Platin, 955 Kupfer, Zink, mit der derselben Metalle, wenn sie mit Gasen beladen sind, so bleibt in Folge der Proportionalität der elektromotorischen Kräfte der mit denselben Gasen beladenen verschiedenen Metalle die Reihenfolge der letzteren wohl dieselbe, aber die reinen Metalle nehmen zwischen ihnen verschiedene Stellen ein. Daher kann z. B. eine mit Wasserstoff beladene Zinkplatte gegen eine reine Zinkplatte positiv sein²⁾, während eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte gegen eine reine Zinkplatte negativ ist.

Bestimmungen von Peirce³⁾.

Die Gase befanden sich in zwei oben mit Hähnen versehenen Glas- 956 röhren, die in zwei Glaszylinder gesenkt waren, welche durch einen mit Blase verbundenen Heber communicirten. In die Röhren ragten von unten platinirte Platinbleche, welche an Platindrähten befestigt waren, die in L-förmige Glasröhren eingeschmolzen waren. Die Messungen geschahen mittelst des Mascart'schen Quadrantelektrometers.

Die Gläser wurden mit sorgfältig durch Sieden von Luft befreiten Flüssigkeiten gefüllt.

Bei Anwendung von reinem Wasser steigt, wie schon Morley⁴⁾ beobachtete, mit Abnahme der Berührungsfläche des Platins und der Flüssigkeit die elektromotorische Kraft bis zu einem Maximum; ebenso wenn bei gleicher Berührungsfläche die Oberfläche des Platins in dem Gase wächst; jedenfalls weil hierdurch die Dichtigkeit des Gases an der Contactstelle des Platins mit dem Wasser gesteigert wird, und durch stärkere Zufuhr auf dem Platin die daselbst erfolgende Auflösung des Gases compensirt wird. Diese Auflösung wird dadurch befördert, dass, wenn sich an den unteren Stellen der in das Wasser gesenkten Oberfläche etwas Gas, z. B. Wasserstoff, ablöst, zwischen diesen und den oberen Stellen ein Strom entsteht, durch dessen elektrolytische Wirkung an den oberen Theilen das Gas gleichfalls zerstört wird.

Die elektromotorischen Kräfte gegen die eines Daniell'schen Normal-elementes nach Raoult, $D = 100$, waren bei

¹⁾ Beetz, l. c., vergleiche auch im Capitel Elektrolyse den Abschnitt „Polarisation“. — ²⁾ Buff, Pogg. Ann. 73, 505; Ann. d. Chem. u. Pharm. 41, 136, 1848. — ³⁾ B. O. Peirce jun., Wied. Ann. 8, 98, 1879. — ⁴⁾ Morley, Phil. Mag. [5] 5, 272, 1878.

	gewöhnl. Temperatur	75 bis 78°
H und O	87,4	82,8
H „ CO ₂	98,1	87,5
H „ NO	93,3	94,5
H „ N ₂ O	79,0	78,0
H „ H ₂ O	80,7	95,4
H „ CO	40,4	—

Mit Erhöhung der Temperatur nimmt also die elektromotorische Kraft meist ab.

Während diese bei reinem Wasser gefundenen sehr veränderlichen Werthe von den (mit verdünnter Schwefelsäure gefundenen) Werthen von Beetz bedeutend abweichen, stimmen die Resultate von Peirce mit den letzteren bei Anwendung von Wasser, dem nur eine kleine Menge Schwefelsäure zugesetzt war, gut überein.

Gaselemente mit Wasserstoff und Sauerstoff ergaben bei einem Gehalt der Lösung von 1, 10, 100 Thln. H₂SO₄ in 1200 Thln. Wasser die elektromotorischen Kräfte 92, 91, 91. Die Concentration der Lösung hat also keinen bedeutenden Einfluss auf die elektromotorische Kraft. Somit waren die Kräfte

H und O	H und CO ₂	H und NO
91,9 (97,5 Beetz)	89,2 (85,2 Beetz)	76,8 (83,5 Beetz)

957 Bei anderen Flüssigkeiten wurden folgende elektromotorische Kräfte *E* gefunden (*D* = 100):

In Na ₂ SO ₄ (¹ / ₁₀)	H u. O	69,8		
„ K ₂ SO ₄ (¹ / ₁₁)	H u. O	69,8		
„ ZnSO ₄ (¹ / ₁₁)	H u. O	77,0	H u. CO ₂ 82,0	H u. NO 86,0
„ Wasser	Br u. J	33,5		
„ NaBr(¹ / ₁₀₀)	H u. Br	125,2		
„ KBr(¹ / ₁₀₀)	H u. Br	125,3	O u. Br 5,0	
„ KJ(¹ / ₁₀₀)	H u. J	86,1	O u. J 5,7	
„ HCl(¹ / ₆₉)	H u. N	76,5	H u. O 85,5	
„ HCl(¹ / ₁₀₀)	H u. Cl	136,0		
„ NaCl(¹ / ₁₀₀)	H u. Cl	139,0	H u. O 76,6	H u. CO ₂ 84,6 H u. NO 75
„ KCl(¹ / ₁₀₀)	H u. Cl	139,0		

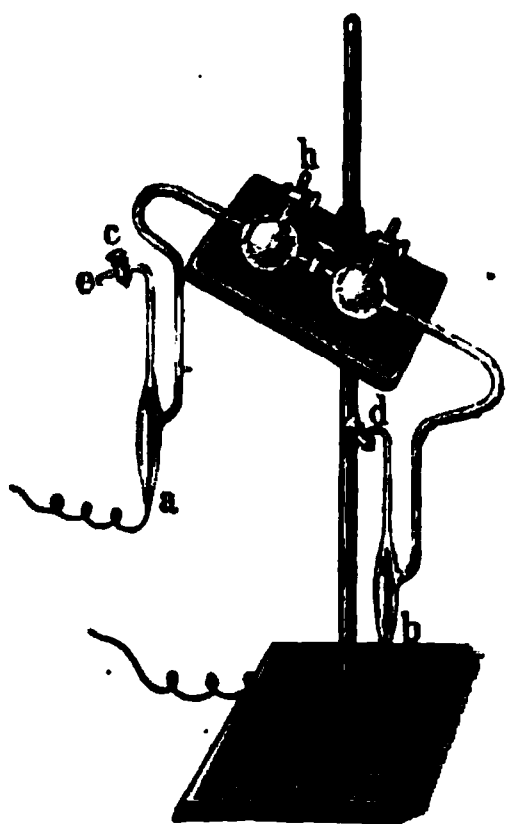
Enthielt das eine Gefäss verdünnte Kalilauge, das andere Salzsäure, welche durch einen mit Wasser gefüllten Heber verbunden waren, so betrug die elektromotorische Kraft dieser Combination zwischen Platinplatten 51. Befanden sich letztere in Wasserstoff (in der Kalilauge) und Chlor (in der Salzsäure), so war sie 186,5, so dass die elektromotorische Kraft der mit Gas beladenen Platten allein 135,5 ist.

Die elektromotorischen Kräfte der Gasketten sind also je nach der angewandten Lösung sehr verschieden. Bemerkenswerth ist ihre Gleichheit bei den Combinationen von H und Br in NaBr und KBr; von H und Cl in NaCl, KCl und nahezu auch HCl, von H und O in Na₂SO₄ und K₂SO₄, von H und CO₂ in ZnSO₄ und NaCl.

Bestimmungen von Markovsky¹⁾.

In ganz sauerstofffreiem Wasser gestalten sich die elektromotorischen Kräfte anders. Markovsky hat in einen Glasapparat (Fig. 232) die

-Fig. 232.



platinirten und dann sorgfältig gereinigten Platinelektroden *a* und *b* eingeschmolzen, den Apparat auf das Vollständigste evacuirt und durch den Hahn *h* im Vacuum möglichst ausgekochte, verdünnte Schwefelsäure (4 bis 5 Proc.) ohne Luftzutritt einströmen lassen. Durch die Hähne *c* und *d* wurden die Gase zu den Elektroden geführt, welche sie theilweise an der oberen Seite bedeckten. Die Länge der Flüssigkeitssäule zwischen ihnen betrug etwa 80 cm.

Die am Quadrantelektrometer gemessenen elektromotorischen Kräfte waren:

1. $\text{Pt}_H \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt} = 0,646 \text{ Volts}$
2. $\text{Pt} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt}_0 = 0,372^2) \text{ „}$
 $\text{Pt}_H \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt}_0 = 1,02 \text{ „}$

Nach Beetz betrugen diese Werthe 0,826, 0,190 und die Summe war dieselbe wie bei Markovsky, 1,02. Wurde der Apparat mit einem Druckapparat verbunden, bestehend aus einem Kautschukschlauch mit einem Trichter voll Quecksilber, der gehoben und gesenkt werden konnte, so blieben zwischen 20 mm und 2 Atm. Druck die Potentialdifferenzen 1 und 2 ungeändert.

Zwischen 0 und 70° blieben dieselben ebenfalls ungeändert.

Wurden auf der einen oder anderen Seite des Apparates verschiedene Mengen *m* einer Lösung von 79,74 mg Platinsulfat in 100 g eingeführt, so ergab sich:

$$\begin{array}{lcl} m = 6 \text{ g} & \text{Pt} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \mid \text{Pt} & = 0,226 \text{ V} \\ m = 12 \text{ g} & \text{Pt} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \mid \text{Pt} & = 0,272 \end{array}$$

Sauerstoffzufuhr zu der Elektrode in der Platinsulfatlösung war ohne Einfluss, zu der in der Säure befindlichen reducirte er die elektromotorische Kraft auf Null, bezw. — 0,056. — Wasserstoff bewirkt an der ersten Elektrode, dass die Kraft die gleiche wird, wie ohne Platinsulfat (0,645 V); der Strom geht von der mit Wasserstoff beladenen Elektrode zu der Flüssigkeit. An der Elektrode in der Schwefelsäure erhöht Wasserstoff die elektromotorische Kraft mehr, als ohne das Platinsulfat an der anderen Elektrode.

¹⁾ Markovsky, Wied. Ann. 44, 457, 1891. — ²⁾ Steigend bis auf 0,424 in 22 Stunden.

War die ganze Flüssigkeit mit Platinsulfat versetzt, so war

	$m = 1 \text{ g}$	6 g
1. $\text{Pt} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \mid \text{Pt} = 0$		0
2. $\text{Pt}_\text{H} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \mid \text{Pt} = 0,804$		0,946
3. $\text{Pt}_\text{H} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \mid \text{Pt}_0 = 0,228$		0,086
2 + 3. $\text{Pt} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \mid \text{Pt}_0 = 1,032$		1,032

Mit der Zunahme der Concentration der Platinsulfatlösung steigt also die Kraft auf Seiten des Wasserstoffs um ebenso viel, wie sie auf Seiten des Sauerstoffs sinkt.

Bei Sauerstoff allein ist hier selbst nach 72 Stunden keine Vermehrung der elektromotorischen Kraft, wie ohne das Platinsulfat, zu constatiren.

Inwieweit diese Erscheinungen dadurch bedingt sind, dass sich Platin in der Schwefelsäure löst und durch Wasserstoff ausgefällt wird, so dass dann ein Concentrationsstrom von Pt_H zur anderen Elektrode entsteht, der bei Anwesenheit von Platinsulfatlösung wegen der grösseren Concentrationsdifferenz hierbei stärker wird, wollen wir später betrachten¹⁾. Ist die Ansicht richtig, so muss bei einseitiger Einführung von Platinsulfat Wasserstoff an dieser Seite durch Niederschlag des Platins die Kraft etwa auf die bei Anwendung reiner Säure reduciren, an der Seite der Säure aber die Concentrationsdifferenz und elektromotorische Kraft steigern. Sauerstoff würde gerade entgegengesetzt wirken, Platin in reiner Säure stärker auflösen, wodurch ein Strom von der reinen Säure zur Pt_0 -Elektrode fliesst. Ist Platinsulfat in der Lösung, so wirkt der Sauerstoff wenig, da die durch ihn gelösten Mengen Platin gegen die in der Lösung schon befindlichen nunmehr sehr klein sind.

Kohlenelektroden aus Lichtbogen- oder aus Glühlampenkohle geben weder bei Beladung mit gewöhnlichem Wasserstoff, noch mit gewöhnlichem Sauerstoff einen Strom. Bei Beladung mit diesen Gasen durch einen hindurchgeleiteten Strom ergab sich im ersten Moment eine Kraft von $0,76 D$, die aber schon in fünf Minuten fast gleich Null war. — Eine weitere Untersuchung muss zeigen, ob letzteres Resultat davon herühren kann, dass absolut reine Kohle zur Bildung einer gelösten Verbindung keine Veranlassung geben kann.

959 Hierher gehören auch die sogenannten „Lüftungszellen“ von Alder Wright und C. Thompson²⁾. Eine unglasirte Thonplatte wurde beiderseits bis nahe an die Kanten mit schwammigem Platin bedeckt, auf welches zwei dünne Platinplatten gelegt wurden, die mittelst Klemmschrauben an den entgegengesetzten Seiten der Thonplatte festgepresst wurden. Die eine Seite der überzogenen Thonplatte war mit einem flachen Kasten von dünnen Guttaperchaplatten bedeckt, in welchen

¹⁾ Vergl. Warburg, Wied. Ann. 38, 321, 1889. — ²⁾ Alder Wright und C. Thompson, Proc. Roy. Soc. London 46, 372, 1889; Beibl. 14, 52.

durch zwei Röhren Wasserstoff und andere Gase ein- und ausgelassen wurden. Die Thonplatte wurde mit verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge und dergleichen mehr getränkt. Dann gab die Kette einen Strom. Mit Wasserstoff war die höchste zu erzielende elektromotorische Kraft 0,7 Volt ¹⁾).

Die elektromotorischen Kräfte mit Wasserstoff sind, wenn die Luftplatte aus Platinschwarz oder Platinschwamm, die andere Platte aus Zink, Cadmium oder Kupfer besteht:

Alder Wright und Thompson				Mond und Langer
	Platinschwarz in $H_2SO_4(1/10)$	in $H_2SO_4(1/10)$	in $H_2SO_4(1/40)$	in $H_2SO_4(?)$
Zn	1,750	1,628	1,681	1,77 Volt
Cd	1,505	1,383	1,356	1,425 „
Cu	0,780	0,658	0,636	0,70 „

Aehnliche Elemente, welche unter Sauerstoffabsorption wirken, kann man herstellen, indem man z. B. zwei durch einen Heber verbundene Gefässe mit oxydirbaren Flüssigkeiten, angesäuerter Eisen-
vitriollösung, oder Lösung von schweflichter Säure, oder Pyrogallol mit Natronlauge, oder Lösung von wasserstoffschweflichtsaurem Natron und verdünnter Schwefelsäure füllt, in welchen sich eine gewöhnliche und eine mit Platinschwamm überzogene „Luftplatte“ von Platin befindet. Der Strom entsteht, indem die Lösung an der Lüftungsplatte sich oxydirt. Die elektromotorische Kraft richtet sich wohl ganz nach der Schnelligkeit der Aenderung, so dass sichere Resultate nicht zu erzielen sind. Sind die Luftplatten durch andere Platten ersetzt, so soll sich die elektromotorische Kraft bei verschiedenen Lösungen um denselben Werth ändern, ebenso bei Ersatz des oxydirbaren Metalles durch ein anderes. Die Reihe der Erregungen bei verschiedenen Luftplatten in verschiedenen Flüssigkeiten ist in:

NaOH: $Ag_{s1} Pd_s Ag_{s2} \overbrace{Pt_s Pt_{bl}} \overbrace{Pd_f Au_s} Gr Au_{fu.b} Pt_{fu.b} Ag_{fu.b} C$

H_2SO_4 : $Pt_{bl} Pt_s Pd_s Au_s \overbrace{Pt_{fu.b} Pd_f Au_{fu.b}} Gr C Ag_s Ag_{fu.b}$

NH_3 : $Pt_s Au_s \overbrace{Ag_s C} \overbrace{Pd_f Pt_f} Gr \overbrace{Au_f Ag_f}$

Gr bezeichnet Graphit, C Kohle, s Schwamm, bl Schwarz, f Folie, b Blech. Bei 1) war das Silber aus essigsaurem Salz durch Erhitzen dargestellt, bei 2) aus Chlorid niedergeschlagen. Stets giebt das schwammige Metall eine grössere elektromotorische Kraft als polirtes Blech oder Folie. Auch wirkt die Concentration der Lösungen, womit meist die elektromotorische Kraft steigt.

Wird Sauerstoff an Stelle von Luft verwendet, so nimmt die elektromotorische Kraft ein wenig zu. Auch wenn die Luftplatten mit oxydirbaren

¹⁾ Die unabhängig gefundene Gasbatterie von Mond und Langer (Elektro-techn. Zeitschr. 10, 454, 1889; Beibl. 13, 959) stimmt im Princip mit dieser Batterie überein.

Flüssigkeiten umgeben sind, erhält man ähnliche elektromotorische Kräfte. So sind dieselben für Luftplatten in alkalischen Lösungen (7,15 NaOH in 100 Wasser), die bezw. mit Kaliumpermanganat gesättigt sind, andererseits in Wasserstoff oder Leuchtgas tauchen, oder für analoge Ketten mit Schwefelsäure (10 H₂SO₄ in Wasser), welche einerseits mit Chromsäure gesättigt ist, für Platinschwamm in Natronlauge mit H 1,525, mit Leuchtgas 1,10, in Schwefelsäure mit H 1,02, in Leuchtgas 1,10 und für die anderen Metalle meist kleiner, 0,8 bis 0,7, nur für Palladiumschwamm in Schwefelsäure mit H und Leuchtgas 1,37. Auch hier sind die elektromotorischen Kräfte stets kleiner, als der thermochemischen Berechnung entspricht ¹⁾. Die Verhältnisse sind indess zu complicirt, um sichere Beziehungen zu den Resultaten der letzteren ableiten zu können.

960 In ganz ähnlicher Weise, wie in den Gasketten, wirken auch Gase, welche zu der Erregerflüssigkeit der Elemente mit zwei Metallen hinzutreten, durch die Ansammlung auf der Oberfläche der Metalle, wie Gubkin ²⁾ mit verschiedenen Apparaten nachgewiesen hat. Einer der einfachsten derselben ist folgender. In einen länglichen Glaskolben werden von unten zwei Platindrähte eingeschmolzen, deren einer elektrolitisch mit einem blanken Zinküberzug überzogen ist. Der Kolben wird mit neutraler, mit Zink digerirter Zinkvitriollösung gefüllt. Derselbe ist durch ein oben eingeschmolzenes \cap -förmiges Rohr mit einem zweiten Glaskolben mit verdünnter Schwefelsäure verbunden, an dessen Hals ein etwas nach unten geneigtes, am unteren Ende verschlossenes Glasrohr mit einigen Zinkstücken angesetzt ist. Der Apparat wird durch ein an das \cap -Rohr oben angesetztes Rohr evacuirt.

Die elektromotorische Kraft zwischen der Zink- und Platinelektrode ist etwa gleich der eines Calomelelementes (1,063). Wird aber durch Neigen Schwefelsäure zum Zink gebracht und Wasserstoff entwickelt, so sinkt sie bei steigendem Druck zunehmend bis etwa 0,35 und 0,39. — Hängt man einen neutralen Palladiumdraht in die Zelle, so absorbiert dieser Wasserstoff und giebt ihn nur langsam ab; die elektromotorische Kraft sinkt langsamer.

Gasfreie Elemente von Zink und Cadmium zeigen die elektromotorische Kraft 0,2004, mit Wasserstoff von 2 Atm. Druck 0,1941; bei Ersatz des Cadmiums durch Silber oder Kupfer beträgt die Differenz etwa 5 Proc. von der beim Platin. Palladium und Zink haben die Kraft 1,038, mit Wasserstoff (2 Atm.) 0,4649. — Im Element Silber-Platin ist Silber das elektropositivere Metall, die Kraft ist 0,237; nach Sättigung mit Wasserstoff kehrt sich die Richtung der elektromotorischen Kraft um, sie ist — 0,024.

¹⁾ Alder Wright und C. Thompson, Proc. Roy. Soc. London 44, 182 1888; Beibl. 13, 23. — ²⁾ J. Gubkin, Dissertation, Freiburg i. Breisgau 1884.

Unter den vorstehenden Resultaten erscheinen die folgenden besonders bemerkenswerth: 961

1) Die Bestätigung des elektromotorischen Gesetzes bei Elementen aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit durch die Versuche von Pogendorff, §. 863. Auch für die Elemente aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten gilt nach den Versuchen von Lenz und Saweljew, Beetz u. A. dasselbe Resultat, ebenso für die Gaselemente. Wir haben schon (§. 285) erwähnt, dass dies dadurch begründet ist, dass in jenen Elementen die elektromotorische Erregung zwischen den beiden einander berührenden Flüssigkeiten gegen die zwischen letzteren und den Metallen häufig klein ist, indess durchaus nicht immer; und bei den Gaselementen die mit Gas beladenen Oberflächenschichten gewissermaassen als besondere der Spannungsreihe angehörige Körper betrachtet werden können (s. im Cap. Theorie der Elektrizitätserregung).

2) Die bedeutende elektromotorische Kraft der Wheatstone'schen Ketten aus Zink, einer Flüssigkeit und Kaliumamalgam. Dass die Ersetzung des Zinks in der einfachen Kette durch Amalgame, welche in einer Thonzelle befindlich sind, die durch die Kette hervorgerufene Wasserzersetzung in einem in ihren Schliessungskreis eingefügten Versetzungsapparat bedeutend vermehrt, ist auch von Henrici¹⁾ beobachtet worden. Die Versuche von Gaugain und Crova liefern gleichfalls einen Beleg für die bedeutenden Aenderungen der elektromotorischen Wirkung des Quecksilbers durch Zusatz geringer Mengen Zink.

3) Die geringe Aenderung der elektromotorischen Kraft in diesen Ketten bei bedeutender Veränderung des Gehaltes der Amalgame an Zink oder Kalium von einer gewissen Grenze an (§. 881 flgde.).

4) Die sehr bedeutende elektromotorische Kraft, welche in einzelnen Fällen, bei Anwendung der Kalilauge an Stelle der verdünnten Säuren und Salzlösungen als erregender Flüssigkeit beim Zink, auftritt, und die zuerst von Grove²⁾ beobachtet wurde. So steigt z. B. die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette (175 bis 180), wenn die verdünnte Schwefelsäure beim Zink mit Kalilauge vertauscht wird, nach Pogendorff auf 241, nach Joule auf 234, nach Lenz auf 253 ($D = 100$).

Auch sind die bedeutenden elektromotorischen Kräfte der von Regnault untersuchten Combinationen mit jodhaltiger Jodkaliumlösung, und besonders der von Beetz untersuchten Ketten Platin-Kalium in Schwefelsäure und Braunstein-Kaliumamalgam in übermangansaurem Kali und Kalilauge zu beachten. Letztere sind wohl die höchsten bis jetzt beobachteten elektromotorischen Kräfte eines Elementes.

5) Die Veränderungen, welche die verschiedene Concentration der Lösungen auf die elektromotorische Kraft ausübt. Dies zeigt sich namentlich bei den Versuchen von Svanberg und Baumgartner für das

¹⁾ Henrici, Pogg. Ann. 58, 232, 1843. — ²⁾ Grove, Compt. rend. 8, 569, 1839.

Daniell'sche Element, bei den Versuchen von Regnault, Raoult, Worm-Müller, Eccher, Hepperger, Moser und Baumgartner für verschiedene Combinationen eines oder zweier Metalle und zweier Flüssigkeiten, und bei den Versuchen von E. du Bois-Reymond und Worm-Müller und Wild für die Flüssigkeitsketten.

6) Die eigenthümlichen Umkehrungen der elektromotorischen Erregung zwischen Flüssigkeiten bei Aenderung ihrer Concentration (§. 899).

7) Die geringe Aenderung der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette beim Erwärmen, während Erwärmen der einzelnen Abtheilungen derselben eine bedeutende Aenderung hervorruft (siehe das Capitel „Thermoelektricität“).

Wir werden auf die wichtigen Beziehungen der elektromotorischen Kräfte der Ketten zu den chemischen Processen in ihnen in dem Capitel „Arbeitsleistungen des Stromes“ zurückkommen.

k) Vertheilung der Potentialdifferenzen an den Contactstellen in den galvanischen Elementen.

962 Im Vorhergehenden haben wir die Potentialdifferenzen zwischen den verschiedenen festen und flüssigen Körpern unter einander besprochen. Es ist wichtig, diese Differenzen in Combinationen von mehreren Körpern, wie in den galvanischen Ketten, in ihren relativen Grössen mit einander zu vergleichen. Zugleich bedarf es einer Untersuchung, ob die Summe dieser Potentialdifferenzen, also die Potentialdifferenz an den Polen der Ketten mit der elektromotorischen Kraft derselben im geschlossenen Zustande übereinstimmt, worauf wir später im theoretischen Theil über die Elektrizitätserregung in der Kette (Bd. II) zurückkommen müssen.

963 Berechnet man zunächst aus den Spannungswerthen für die Flüssigkeiten die Potentialdifferenz der Spannungen der in Wasser eingesenkten Metalle, so folgt:

								Gerland	Hankel			
									anfangs	später		
Zn		Cu	100	100	Zn		HO + HO		Cu	— 28,6	— 25	— 12
Zn		Ag	108,7	128	Zn		HO + HO		Ag	— 44,6	— 24	— 13
Zn		Au	115	110	Zn		HO + HO		Au	— 27,9	— 26	— 4
Zn		Pt	123	123	Zn		HO + HO		Pt	— 16,9	— 30	— 4

Es stehen also jedenfalls die elektromotorischen Kräfte der Metalle unter einander durchaus nicht im Verhältniss der Differenzen ihrer Erregungen durch das Wasser.

Diese Data zeigen zugleich, dass die elektromotorischen Kräfte zwischen Zink-Wasser-Kupfer u. s. f. nicht unbeträchtlich sind.

Dem widerspricht freilich eine Erfahrung von W. Thomson¹⁾. Er 964 befestigte in horizontaler Lage zwei fast volle Halbkreise von Zink und Kupfer mit ihren diametralen Kanten neben einander, ähnlich wie im §. 227, so dass zwischen ihnen zwei kleine Spalten blieben, und hängte über der einen eine mit einer Elektrizitätsquelle verbundene Aluminiumnadel auf. Wurden die Halbkreise auf der der Aluminiumnadel abgekehrten Seite metallisch mit einander verbunden, so schlug sie nach der einen oder anderen Seite aus. Wurde die Lage der Kreise so abgeändert, dass bei gleicher und entgegengesetzter Ladung der Nadel die Ausschläge nach beiden Seiten die gleichen waren, wurde dann die metallische Verbindung der Halbkreise entfernt und an ihrer Stelle zwischen dieselben ein Tropfen Wasser gebracht, so blieb die Nadel in ihrer Ruhelage.

Beide Metallplatten waren also auf gleichem Potentialniveau.

Dasselbe Resultat folgt auch aus den Versuchen von Clifton (l. c. §. 844), da er Zink und Kupfer in Wasser fast gleich stark positiv fand. Er hat dies weiter geprüft, indem er zwei sorgfältig gereinigte Zink- und Kupferplatten in ein Gefäss voll Wasser brachte und sie durch Kupferdrähte mit einem aus einer Zink- und einer Kupferplatte im Abstände von nur 0,2 mm bestehenden Condensator verband. Bei Verbindung des letzten mit dem Elektrometer durch Kupferdrähte zeigte sich ein Ausschlag, der bald constant wurde und sich nicht veränderte, als die Condensatorplatten von den Platten in der Flüssigkeit losgelöst und auch als sie von einander entfernt wurden. Bei directer Verbindung beider Condensatorplatten durch einen Draht erhielt man dagegen nach Loslösung desselben und Trennung der Platten einen sehr grossen Ausschlag.

Der Unterschied zwischen diesen Resultaten und den oben erwähnten kann nach Pellat²⁾ davon herrühren, dass erstere unmittelbar nach dem Contact der Flüssigkeit mit den Metallen, letztere erst einige Zeit nachher erhalten wurden. Er brachte zwischen eine Kupfer- und Zinkplatte einen Tropfen Alkohol, bestimmte 10 Secunden nachher die Potentialdifferenz der Platten nach seiner Methode, sowie ihre Veränderung mit der Zeit und berechnete danach die Differenz bei dem ersten Contact rückwärts. Er erhielt dann genau denselben Werth, wie bei directem Contact der Metallplatten. Da sich bei seiner Methode zu der Erregung $\text{Zn} | \text{Fl} + \text{Fl} | \text{Cu}$ noch die Erregung $\text{Zn} | \text{Cu}$ addirte, ergab sich also wiederum die Erregung $\text{Zn} | \text{Fl} + \text{Fl} | \text{Cu} = 0$.

Die Metallplatten sind bei der ersten Berührung mit der Flüssigkeit noch mit den Oberflächenschichten O und O_1 überzogen, die sie in der Luft angenommen hatten. Die Gesammtterregung in der freien Flüssigkeitszelle ist also $\text{Zn} | O + O | \text{Fl} + \text{Fl} | O_1 + O_1 | \text{Cu}$, und es wäre wohl möglich, dass diese Erregungen sich gerade compensirten. Sind die

¹⁾ W. Thomson, s. Fleeming Jenkin, Elektr. and Magn. London 1873, p. 45 u. f. — ²⁾ Pellat, Journ. de Phys. 10, 68, 1881; Beibl. 5, 446.

Oberflächenschichten durch die Flüssigkeit nach einiger Zeit aufgelöst, so tritt die normale Potentialdifferenz $\text{Zn} \mid \text{Fl} + \text{Fl} \mid \text{Cu}$ hervor. Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure können die Schichten sich viel schneller auflösen, als in reinem Wasser. Dies letztere ist bei den späteren Betrachtungen stets maassgebend.

965 In welcher Weise die elektromotorische Kraft einiger Ketten, der Daniell'schen und Grove'schen, von den einzelnen in ihnen wirkenden Kräften bedingt sei, ist zuerst von R. Kohlrausch ¹⁾ gezeigt worden.

a) Durch die §. 826 erwähnten Versuche war das Verhältniss der Ladung $Zn|Cu$ der Kupfer- und Zinkplatte eines Condensators bei ihrer Berührung mit der Ladung F der geöffneten Daniell'schen Kette verglichen worden. Wir hatten dabei den Werth:

$$\text{Zn} \mid \text{Cu} = 4,17 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

angenommen.

Der Werth F ist dargestellt durch die Summe der elektromotorischen Kräfte in der geöffneten Daniell'schen Kette; es ergab sich:

$$F = \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 - \text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 = -4,51 \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

(Das Glied $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$ ist negativ zu schreiben, da sich die gleichartigen Ladungen von Zink und Kupfer durch die Lösungen von einander subtrahiren.)

b) Es wurde nun auf eine Zinkplatte eine Glasplatte gesenkt, welche oben ein mit Zinkvitriol getränktes Löschpapier trug. Bei Verbindung beider durch einen Zinkdraht und Untersuchung der oberen Platte an dem Dellmann'schen Elektrometer ergab sich die Lösung positiv. Es ist danach:

$$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 = -4,41 \cdot k \quad \dots \dots \dots 3)$$

(Die Zahl muss mit einer Constanten k multiplicirt werden, da sie nicht direct mit den oben gegebenen Zahlen vergleichbar ist, die an einem anderen Condensator gefunden wurden.)

c) Wurde in diesem Falle die Verbindung durch einen Kupferdraht bewirkt, so erhielt man den (nicht direct angegebenen) Werth:

$$\text{Zn} \mid \text{Cu} + \text{Cu} \mid \text{ZnSO}_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

d) Wurde auf die Glasplatte ein Papier mit Kupfervitriollösung gelegt, und dies durch einen Kupferdraht mit der Zinkplatte verbunden, so war die Lösung negativ und es folgte:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Cu} & | & \text{CuSO}_4 & + & \text{CuSO}_4 & | & \text{ZnSO}_4 & + & \text{ZnSO}_4 & | & \text{Zn} & + & \text{Zn} & | & \text{Cu} \\ 0,028 & & & & & - & 0,033 & & & + & 0,358 & & + & 0,750 & = & 1,108 \\ & & & & & \text{direct beobachtet} & 1,068 & \text{bis} & 1,081. & & & & & & & \end{array}$$

¹⁾ R. Kohlrausch, Pogg. Ann., **79**, 184, 1850.

In anderer Weise sind ähnliche Bestimmungen von Gouré de 966 Villemontée¹⁾ ausgeführt worden.

Zuerst wurde die Potentialdifferenz $d = J | \text{Zn} + \text{Zn} | \text{Cu} + \text{Cu} | J = 0,692$, wo $J | \text{Zn}$ und $\text{Cu} | J$ die Erregungen zwischen den Metallen und der Umgebung J sind (vergl. §. 851), nach der Oppositionsmethode von Pellat bestimmt, dann nach den daselbst erwähnten Methoden:

$$d' = J | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{CuSO}_4 (10) + \text{CuSO}_4 (10) | J = 0,287 \text{ V.},$$

$$d''' = J | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 (10) | \text{ZnSO}_4 (10) + \text{CuSO}_4 | J = 0,$$

$$d'' = J | \text{ZnSO}_4 + \text{ZnSO}_4 (10) | \text{Zn} + \text{Zn} | J = 0,231 \text{ V.},$$

wo (10) den Gehalt von 10 g Salz in 1 Liter bezeichnet. Die Summe ergibt:

$$E = \text{Zn} | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{CuSO}_4 (10) + \text{CuSO}_4 (10) | \text{ZnSO}_4 (10) + \text{ZnSO}_4 (10) | \text{Zn} = 1,211 \text{ Volts},$$

welche der anderweitig gemessenen Potentialdifferenz an den Polen des Daniell'schen Elementes entspricht. Mit Capillarheber wird obige Summe constant 1,190 bei 17° nach einigen (bis 24) Stunden; mit Hebern, die mit Blase verbunden sind, ist sie ebenso gross; mit einem grossen Thongefäss allmählich abnehmend von 1,981 bis 1,159 (nach 27 Stunden).

In Ketten mit einer Flüssigkeit F hat Paschen²⁾ mittelst seiner 967 Strahltropfelektroden die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen M_1 und M_2 und der Flüssigkeit bestimmt, ihre Summe genommen und sie mit dem direct beobachteten Werthe $M_1 | F | M_2$ verglichen. Selbst wenn zwischen der fließenden Quecksilberelektrode Hg_f und der Flüssigkeit F eine elektromotorische Kraft existirt, so würde doch die Summation den Werth $(M_1 | F + F | \text{Hg}_f) + (\text{Hg}_f | F + F | M_2) = M_1 | F | M_2$ ergeben. So folgt für etwa 15 bis 20°

$$\text{Pt} | \text{H}_2\text{SO}_4 (1,030) | \text{am. Zn} = 0,7377 + 0,5638 = 1,3060 \text{ (beob. 1,300)}$$

$$\text{Pt} | \text{HCl} (1,014) | \text{am. Zn} = 0,5142 + 0,5355 = 1,0492 \text{ (beob. 1,0497)}$$

$$\text{Pt} | \text{KCN} (1,163) | \text{am. Zn} = 0,0361 + 0,7810 = 0,8171 \text{ (beob. 0,8110)}^3)$$

$$\text{Kohle} | \text{HNO}_3 (1,0575) | \text{Pt} = 1,2446 + 0,8790 = 0,3656 \text{ (beob. 0,3569)}^3)$$

$$\text{Zn} | \text{HNO}_3 | \text{Kohle} = 0,4316 + 1,2200 = 1,6516 \text{ (beob. 1,6543)}^3)$$

$$\text{Zn} | \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 | \text{Kohle} = 1,3264 + 0,4716 = 1,7990 \text{ (beob. 1,7959)}$$

Unter der (zweifelhaften) Annahme, dass Quecksilbertropfelektroden 968 dasselbe Potential wie die Flüssigkeit haben, in welche das Quecksilber aus ihnen eintropft, haben auch J. Moser und nach ihm Miesler⁴⁾ mittelst derselben die Potentialdifferenzen an den einzelnen Contactstellen verschiedener Combinationen gemessen, dieselben addirt und ihre Summe

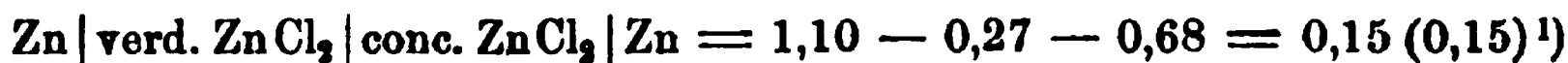
¹⁾ Gouré de Villemontée, J. de Phys. [2] 9, 333, 1890; Beibl. 14, 1136. — ²⁾ Paschen, Wied. Ann. 41, 59, 1890. — ³⁾ Inconstant. — ⁴⁾ J. Miesler, Wien. Ber. [2] 96, 984, 1887; Beibl. 12, 375 u. 376. Einwände von Pellat s. Compt. rend. 108, 667; Beibl. 13, 528.

mit der am Kreiscompensator in Volts gemessenen elektromotorischen Kraft der Combinationen verglichen. Letztere sind in Klammern neben die Summen gestellt. Für die Elemente mit zwei Flüssigkeiten würden sich die eventuellen Erregungen derselben gegenüber der Tropfelektrode nicht aufheben, da sie verschieden sein können. So ist

Daniell	Zn ZnSO ₄ CuSO ₄ Cu	= 1,06 + 0,22 — 0,22 = 1,06 (1,06)
L. Clark	Zn ZnSO ₄ HgSO ₄ Hg	= 1,06 + 0,37 = 1,43
Grove	Zn H ₂ SO ₄ HNO ₃ Pt	= 1,06 + 0,36 + 0,20 = 1,62 (1,62)
Bunsen	Zn H ₂ SO ₄ HNO ₃ C	= 1,06 + 0,34 + 0,38 = 1,78 (1,77)
B. Chroms.-El.	Zn H ₂ SO ₄ H ₂ CrO ₄ C	= 1,06 + 0,50 + 0,62 = 2,18 (2,18)
Grenet	Zn H ₂ CrO ₄ C	= 1,42 + 0,61 = 2,03 (2,02)
Smee	Zn H ₂ SO ₄ Pt	= 1,04 + 0 = 1,06 (1,06)
Lalande	Zn KOH Cu, CuO	= 1,35 — 0,18 = 1,17 (1,17)
Leclanché . . .	Zn NH ₄ Cl MnO ₂ , C	= 1,03 + 0,65 = 1,68 (1,68)
Marié-Davy . .	Zn H ₂ SO ₄ Hg ₂ SO ₄ C	= 1,06 + 0,43 = 1,5 (1,50)
Warren de la		
Rue	Zn NH ₄ Cl AgCl Ag	= 1,04 + 0,03 = 1,07 (1,07)
Niaudet	Zn NaCl Chlorkalk C	= 1,02 + 0,63 = 1,65 (1,65)
Planté	Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂	= 0,9 + 1,3 = 2,2 (2,2)
Böttcher	Zn ZnSO ₄ PbO ₂	= 1,16 + 0,97 = 2,13 (2,13)
Sutton	Cu CuSO ₄ PbO ₂	= 0,32 + 0,89 = 1,22 (1,22)

Die drei letztgenannten Elemente sind Accumulatoren.

Dasselbe gilt für Ketten aus einem Metall und zwei verschieden concentrirten Lösungen. So ist entsprechend obigen Bezeichnungen:



Bemerkenswerth ist bei der relativen Schwierigkeit der Bestimmungen die ganz ausserordentliche Uebereinstimmung der Summen der Potentialdifferenzen mit den elektromotorischen Kräften.

¹⁾ J. Moser, Wiener Anz. 1887, Nr. 19, S. 232; Monatshefte f. Chem. 8, 508, 1887; Beibl. 11, 788. S. auch die Polemik zwischen Moser (Compt. rend. 108, 231, 1889) und Ostwald (ibid. p. 401; Beibl. 13, 407).

Viertes Capitel.

Galvanische Elemente.

Auf Grund der vorstehenden Bestimmungen der elektromotorischen 969 Kräfte und der Widerstände betrachten wir jetzt die zur Erzeugung eines galvanischen Stromes gebräuchlichsten Apparate.

Nach dem Vorhergehenden kann selbstverständlich nur eine Kenntniss der Constanten der Ketten, ihrer elektromotorischen Kraft und ihres inneren Widerstandes zu einem Urtheil über ihre Leistungsfähigkeit führen.

Von Physikern und Technikern ist eine grosse Anzahl von galvanischen Elementen, manchmal von höchst absonderlicher und unpraktischer Einrichtung, construirt worden; häufig auch werden dabei ältere Vorschläge mit ganz geringen Abänderungen nach mehreren Jahren von Neuem gemacht oder Elemente ohne genauere Angabe ihrer Zusammensetzung empfohlen. Wir begnügen uns, neben den wichtigen und auch historisch interessanten Einrichtungen der namentlich für physikalische Zwecke häufig verwendeten Elemente eine Anzahl anderer anzuführen, ohne hierbei indess auf absolute Vollständigkeit Anspruch machen zu wollen. — Eine Reihe verschiedener Combinationen haben wir schon vorläufig bei der Bestimmung der elektromotorischen Kräfte erwähnt.

I. Elemente mit einer Flüssigkeit.

In den §§. 258, 276 u. flgde. ist schon die Einrichtung der gewöhn- 970 lichen Volta'schen Säule, der zu elektroskopischen Versuchen sehr geeigneten Abänderung derselben in der Pulvermacher'schen Kette, endlich des Volta'schen Tassenapparates erwähnt worden. Man hat diese Apparate, um einen kräftigen und andauernden Strom zu erhalten, in mannigfacher Weise abgeändert.

Die einzelnen Elemente des Tassenapparates stellt man häufig aus Gläsern her, in denen eine cylindrisch gebogene Kupferplatte einen

Cylinder von porösem Thon umgiebt, in welchen die Zinkplatte, oder an ihrer Stelle ein Zinkcylinder von kreisförmigem oder kreuzförmigem

Fig. 233.

(Fig. 233) Querschnitt eingesenkt wird. Die beiden Platten sind mit Klemmschrauben verbunden. Beide Abtheilungen des Apparates sind mit verdünnter Schwefelsäure, Kochsalzlösung oder dergleichen gefüllt.

Cruickshank's Trogapparat¹⁾, Fig. 234, zur Verbindung mehrerer Elemente bestand aus einem Holzkasten mit Seitenfugen, in welche eine Anzahl zusammengelötheter Kupfer-Zink- oder Silber-Zinkplatten einander parallel und mit den Zinkflächen nach derselben Seite gekehrt eingeschoben wurden. Der Trog wurde mit verdünnter Salzsäure und Salpetersäure u. a. f. gefüllt. Die erste und die letzte der eingesenkten Platten trugen die Leitungsdrähte. — Dieser Apparat entspricht unmittelbar der Volta'schen Säule, nur sind die die Flüssigkeit haltenden Tuchscheiben gespart, und die Zusammensetzung ist leichter. Er wurde namentlich von Davy²⁾ bei seiner Darstellung der Alkalimetalle gebraucht. Derselbe hatte dazu drei Trogapparate von 24 Paaren von Platten von 35 cm, 100 von 17,5 cm

Fig. 234.

und 150 von 12 cm im Quadrat zur Verfügung, die mit Alaunlösung und verdünnter Salpetersäure gefüllt waren. — Auch ein grosser Apparat von 600 Plattenpaaren von je 16 cm Seite, welcher von Napoleon I. der Pariser Akademie geschenkt wurde, war ähnlich construirt.

971 Den Volta'schen Tassenapparat ändert man zweckmässig in der Weise ab, dass man die in je zwei benachbarte Gläser tauchenden und oben mit einander verlötheten Kupfer- und Zinkplatten (letztere an besten amalgamirt) an einem Rahmen von Holz befestigt, Fig. 235. Derselbe ist vermittelt starker Bänder an einer Walze von Holz aufgehängt, durch deren Drehung die Platten in die darunterstehenden, mit

¹⁾ Cruickshank, Nichols. Journ. 4, 223; Gilb. Ann. 7, 99, 1801. —

²⁾ Davy, Phil. Trans. 1808, p. 3; Gilb. Ann. 31, 117, 1809.

Flüssigkeit, z. B. verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, gefüllten Gläser hinabgelassen, und nach Beendigung der Versuche wieder herausgehoben werden können. Ein Sperrhaken verhindert die Walze, ihre jedesmalige Einstellung zu verlassen¹⁾.

Statt der einzelnen Gläser des Volta'schen Apparates wird in Wilkinson's²⁾ Trogapparat ein parallelepipedischer Trog von Holz

Fig. 235.

oder Thon mit parallelen Scheidewänden benutzt. In jede Abtheilung des Troges werden in einiger Entfernung von einander eine Zink- und eine Kupferplatte eingesenkt. — Die Kupferplatte der ersten Abtheilung steht durch einen über die Scheidewand geführten Draht oder ein Blech mit der Zinkplatte der zweiten Abtheilung, die Kupferplatte der zweiten Abtheilung mit der Zinkplatte der dritten u. s. f. in Verbindung. Der Apparat wird mit Salzlösungen, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure gefüllt. — Children³⁾ hatte einen solchen Apparat von 20 Plattenpaaren von je 10 cm Höhe und 5,1 cm Breite, der namentlich die Glüherscheinungen sehr gut zeigte. (Ein 45 cm langer, 0,076 cm dicker Platindraht schmolz durch den Strom desselben in 20 Secunden u. s. f.)

Bei einer anderen Reihe von ähnlichen Combinationen suchte man 972 auf verschiedene Weise den Widerstand der einzelnen Elemente zu verringern, so zunächst, indem man zwei sehr grosse Kupfer- und Zinkplatten einander gegenüberstellte. — Für technische Zwecke gräbt man die Platten in Kasten voll Sand ein, und begiesst letzteren von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, Salmiak-⁴⁾ oder Kochsalzlösung,

¹⁾ Das Kriechen der Salze aus den Gläsern über den Rand derselben kann man bekanntlich durch Einreiben derselben mit Fett, Vaseline u. dergl. m. verhindern. — ²⁾ Wilkinson, Tilloch's Phil. Mag. Nr. 105; Gilb. Ann. 36, 361, 1810. — ³⁾ Children, Phil. Trans. 1809, p. 32; Gilb. Ann. 36, 364. — ⁴⁾ Bagration, Archives 4, 158; Institut 1844, p. 65.

Harn u. dgl. m. — Bei einem einzelnen Plattenpaar genügt es, dasselbe in die Erde zu versenken, und diese zu begiessen. Nachdem sich die Polarisation hergestellt hat, bleiben diese Elemente ziemlich constant.

Man ersetzt in anderen Apparaten die Kupferplatte durch einen unten geschlossenen Cylinder von Kupferblech, den man mit der verdünnten Säure füllt, und setzt einen concentrischen, etwas kleineren Cylinder von Zinkblech hinein. Holzstäbe hindern beide Cylinder, sich unmittelbar zu berühren. Beide tragen an Drähten Quecksilbernäpfe, durch welche die Leitung vermittelt wird.

- 973 In einer anderen Art geschieht die Verminderung des Widerstandes der Elemente bei Wollaston's¹⁾ Trogapparat. Eine Kupferplatte *k*

Fig. 236.

b

a

wird, wie in Fig. 236, um eine Zinkplatte *z* umgebogen und durch Holzstäbchen *hh* von ihr getrennt erhalten. Die Blechstreifen *b* und *a* sind mit den Platten *k* und *z* verlöthet. Der Apparat wird in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil concentrirte Säure in etwa 20 Theilen Wasser) getaucht. — Bei dieser Vorrichtung ist der Widerstand des Elementes die Hälfte von dem eines Elementes, in welchem der Zinkplatte nur von einer Seite eine Kupferplatte von gleicher Grösse gegenübergestellt wird (vergleiche Fechner's Versuche §. 324, Nr. 8).

Den ersten Apparat dieser Art hatte Wollaston aus einem flachgedrückten Fingerhut gebildet, dessen Boden er entfernt hatte, und in den er ein Zinkplättchen von 4,5 qcm Oberfläche mittelst Siegellack eingekittet hatte. Mit den Platten standen zwei Platindrähte in Verbindung. Wurden dieselben durch einen sehr dünnen Platindraht von $\frac{1}{120}$ mm Dicke mit einander verbunden, und der Apparat in Wasser mit $\frac{1}{50}$ Schwefelsäure getaucht, so erglühte der dünne Draht.

Zur Ersparniss der Gläser kann man auch die um die Zinkplatte gelegte Kupferplatte zu einem viereckigen Kasten (Fig. 237) verlöthen, in den man die Flüssigkeit hineingiesst und die Zinkplatte einhängt. Vermittelst einiger daran befestigter Holzleisten kann man bewirken, dass sie den kupfernen Kasten nirgends metallisch berührt. An den Kasten und die Zinkplatte werden die Leitungsdrähte angelöthet.

¹⁾ Wollaston, Thomson's Journ. 1815, 6, 209; Gilb. Ann. 54, 1, 1816.

Die Elemente von Oersted¹⁾ bestehen analog aus zwei concentrischen, am Boden verlötheten Cylindern *C* von Kupferblech, Fig. 238. Der Zwischenraum der beiden Cylinder wird mit Flüssigkeit gefüllt, und in dieselbe ein Zinkcylinder *Z* hineingehängt, der indess den Kupfercylinder nirgends berühren darf. Die Cylinder tragen bei *b* Quecksilbernapfe, in welche die Leitungsdrähte eingelegt werden.

Eine bedeutendere Verringerung des Widerstandes ist bei dem Apparat von G. G. Schmidt²⁾ erreicht, wo die neben einander befestigten

Fig. 237.

Fig. 238.

Fig. 239.

Kupfer- und Zinkplatten in die Formen *Z* und *K*, Fig. 239, gebracht werden. Die Theile *ZZ*₁ der Zinkplatte sind ausserhalb der Flüssigkeit mit einander leitend verbunden. Der Widerstand dieses Elementes ist

Fig. 240.

nur ein Sechstel von dem eines Elementes, dessen Kupfer- und Zinkplatte die Grösse *Z*₁ besitzen und in demselben Abstände, wie die gebogenen Platten *Z* und *K*, einander gegenüberstehen.

Noch bedeutender ist die Verminderung⁹⁷⁴ des Widerstandes in den Calorimotoren und Deflagratoren von Offershaus³⁾ und Hare⁴⁾ (Fig. 240), bei denen zwei parallele Platten von Messing und Zink, oder besser von Kupfer und Zink um einen Holzcylinder in einer Spirale zusammen aufgewickelt sind. Ein zwischen beide Bleche gelegter Tuchstreifen oder Holzstäbchen hindern die metallische Berührung der Platten. Man senkt diese Doppelspirale in Gefässe mit verdünnter Säure. Man kann so leicht Elemente erhalten, bei denen die Oberfläche der Platten 5 bis 6 qm beträgt. — Wegen des geringen

¹⁾ Oersted, Schweigg. J. 20, 209, 1818. — ²⁾ G. G. Schmidt, Gilb. Ann. 72, 2, 1822. — ³⁾ Offershaus, Gilb. Ann. 69, 198, 1821. — ⁴⁾ Hare, Annals of Phil. Nr. 5, 1, 829; Ann. de Chim. et de Phys. 20, 314, 1822; Gilb. Ann. 71, 126.

Widerstandes eignen sich diese Apparate besonders zu Versuchen, wo ausser der Säule nur geringe Widerstände in die Schliessung eingeschaltet sind, z. B. zum Glühen von etwas dickeren Drähten, daher der Name.

Man kann eine Anzahl der beschriebenen Elemente hinter einander und neben einander verbinden. Um bequem eine beständig in der Art verbundene Elementenreihe in Thätigkeit setzen zu können, hängt man die Metallplatten oder Spiralen, ähnlich wie in Fig. 235, an Holzleisten, an denen man sie in den die Flüssigkeit enthaltenden Gläsern heben und senken kann.

- 975 Derselbe Zweck ist erreicht bei den von Faraday¹⁾ construirten Säulen, Fig. 241, bei denen eine Reihe von Elementen mit doppelten Kupfer- und Zinkplatten *K* und *Z* durch Holzleisten an einander festgehalten wird. Je zwei dieser Elemente sind durch gefirnissstes Papier *P* von einander geschieden. Man senkt eine solche Säule in einen vier-eckigen Holz- oder Porcellantrog voll verdünnter Säure. — Wenngleich

Fig. 241.

Fig. 242.

hier die einzelnen Elemente in der Flüssigkeit nicht vollständig von einander getrennt sind, so ist doch die Ausgleichung der in denselben erregten galvanischen Ströme durch die das Papier zwischen ihnen umspülende Flüssigkeit nicht so bedeutend, dass man nicht kräftige Ströme erhalten könnte. Eine stärkere Wirkung erhält man indess, wenn man die Elemente statt durch Papier, durch Glasplatten resp. Guttaperchapapier von einander trennt²⁾.

Die Säule von Young³⁾, Fig. 242, ist eine Veränderung der Faraday'schen, bei der nicht nur die Kupferplatten, sondern auch die Zinkplatten doppelt sind. Auch hier werden die Elemente durch Holzleisten an einander gehalten.

In allen diesen Combinationen beträgt die elektromotorische Kraft eines Elementes Kupfer-Zink (letzteres nicht amalgamirt), in verdünnter Schwefelsäure von etwa 2 Proc. Gehalt an concentrirter Säure, ungefähr 0,94 Volts, bei Anwendung von Kochsalzlösung 0,78 Volts.

¹⁾ Faraday, Exp. Res. Ser. X, §. 1124, 1835. — ²⁾ Van Melsen, Inst. 1841, p. 164. — ³⁾ James Young, Phil. Mag. [3] 10, 241, 1837; Poggendorff's Annalen 40, 624.

Bei den bisher beschriebenen Elementen bildet Zink das elektro- 976
positive Metall. Bei der Anwendung von verdünnten Säuren, z. B. von verdünnter Schwefelsäure, löst sich das Zink in der umgebenden Säure, ohne dass dies unmittelbar zur Elektrizitätserregung beiträgt. Sturgeon¹⁾ hat deshalb das Zink amalgamirt, nachdem schon Kemp²⁾ flüssiges Zinkamalgam benutzt hatte. Man reibt dazu Quecksilber auf die vorher mit verdünnter Schwefelsäure gereinigten Zinkplatten mittelst eines Leinwandlappens oder einer (Stahl-)Bürste³⁾, oder taucht dieselben in ein Gefäss, welches am Boden Quecksilber und darüber concentrirte Salzsäure enthält, so dass die Platten die Oberfläche des Quecksilbers berühren⁴⁾. Auch kann man die Zinkplatten mit einer sauren Lösung von Quecksilberchlorid (erhalten durch Lösen von 200 g Quecksilber in 1000 g Königswasser und Zusatz von 1000 g Salzsäure) bestreichen⁵⁾. Hat man das Zink in der Kette von dem anderen Metall durch eine poröse Thonwand getrennt, so kann man auf den Boden der das Zink enthaltenden Abtheilung ein wenig Quecksilber giessen, das Zink bleibt dann amalgamirt⁶⁾. Auch verwendet man nach Reynier gegossene Platten oder Cylinder von Zinkamalgam mit relativ wenig Quecksilber. Das in der Kette angewandte amalgamirte Zink löst sich nicht ohne Weiteres in verdünnten Säuren, sondern nur durch den mit der Erzeugung des galvanischen Stromes unmittelbar verbundenen chemischen Process. Zugleich steigert sich die elektromotorische Kraft gegen die bei gewöhnlichem Zink in verdünnter Schwefelsäure (von 2 Proc. Gehalt) erhaltene um etwa 0,14 V, wie sich aus Poggendorff's Versuchen (§. 863) berechnen lässt. — Wendet man Lösungen von Kochsalz, Salmiak u. s. f. an, so braucht das Zink nicht amalgamirt zu sein.

Der Hauptübelstand bei allen diesen Elementen ist indess, dass sich 977
während der Schliessung durch den elektrolytischen Process auf der Kupferplatte nach und nach Wasserstoff abscheidet, und dadurch eine der ursprünglichen entgegenwirkende elektromotorische Kraft, die schon erwähnte elektromotorische Kraft der Polarisation, erzeugt wird, wodurch sich sehr bald die Intensität der Ströme wesentlich vermindert.

Man kann die Polarisation ein wenig schwächen und die Ketten etwas constanter herstellen, wenn man nach Poggendorff⁷⁾ die Kupferplatten mit einem pulverförmigen Ueberzug von metallischem Kupfer versieht, indem man sie als Erregerplatten in einer Daniell'schen Kette braucht, deren Kupfervitriollösung sauer ist, oder indem man je zwei der-

¹⁾ Sturgeon, Researches 1830; auch Warren de la Rue, Phil. Mag. [3] 10, 244, 1837; Pogg. Ann. 40, 628. — ²⁾ Kemp, Sturgeon's Annals of Electr. 1, 81. — ³⁾ Masson, Ann. de Chim. et de Phys. 60, 334, 1835. — ⁴⁾ Liebig, Ann. d. Chem. u. Pharm. 29, 111, 1839. — ⁵⁾ Bergeat, Compt. rend. 47, 273, 1858. Gibsone, Dingl. Journ. 179, 325, 1866; Polyt. Centralbl. 1865, S. 1080; 1866, S. 349. — ⁶⁾ Vergl. auch Demance, Compt. rend. 65, 1086, 1867; Dingl. Journ. 187, 473, 1868. von Waltenhofen, Dingl. Journ. 188, 282, 1868. — ⁷⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 51, 384, 1840.

selben in verdünnte Schwefelsäure stellt und oft hin- und hergehende Ströme eines Inductionsapparates hindurch leitet. — Dieselbe Verstärkung der Wirkung wird erreicht, wenn man die Kupferplatten in Salpetersäure taucht und gleich darauf in Wasser abspült, oder durch Oxydation, indem man sie an der Luft erhitzt, bis die erscheinenden Farben verschwinden.

In der Smee'schen ¹⁾ Kette wird eine gleiche Verstärkung der Wirkung erzielt, indem man das Kupfer mit Platten von platinirtem Platin, oder billiger von platinirtem Silber oder Blei vertauscht, und mit Zink, z. B. wie in den Wollaston'schen Elementen, combinirt. Die Wirkung ist viel stärker und andauernder, als bei blanken Platinplatten. Man kann auch das platinirte Silber durch platinirtes Eisen ²⁾ ersetzen, welches man darstellt, indem man eine Eisenplatte in eine saure Lösung von Platin in Königswasser eintaucht. Die elektromotorische Kraft des Elementes ist bei Anwendung gewöhnlicher lufthaltiger verdünnter Schwefelsäure ³⁾ 0,69 *D* (0,7 Volts), bei ausgekochter Säure ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$) 0,59 *D* (0,6 Volts).

Amalgamirtes Eisen (erhalten durch längeres Reiben von Eisenplatten mit Sandpapier unter allmählichem Hinzubringen einzelner Quecksilbertropfen und verdünnter Schwefelsäure, oder durch Eintauchen in Quecksilberlösung, oder in Quecksilber, welches mit verdünnter Säure übergossen ist) ⁴⁾, soll nach Münnich ⁵⁾ in der Smee'schen Kette das platinirte Silber ohne grosse Verminderung der elektromotorischen Kraft ersetzen.

978 Bei einer anderen Reihe von Combinationen zweier Metalle mit einer Flüssigkeit sucht man den polarisirenden Wasserstoff auf diese oder jene Weise zu vernichten und dadurch die Wirkung der Ketten constant zu erhalten.

So wird die Wirkung der Kupfer-Zinkketten constanter, wenn man nach Fechner ⁶⁾ die Kupferplatten auf der der Zinkplatte zugekehrten Seite mit Salmiaklösung, oder, indess weniger vortheilhaft, mit Schwefeleber bestreicht, und sie dann einige Stunden an der Luft liegen lässt. Hierbei bildet sich eine Schicht von basischem Chlorkupfer oder Schwefelkupfer, welches sich allmählich in der umgebenden Flüssigkeit, Salmiaklösung oder verdünnten Säure löst, so dass sich eine Schicht von Kupferlösung um die Kupferplatte bildet. Statt der Abscheidung von Wasserstoff wird durch den galvanischen Process Kupfer aus dieser Lösung auf der Kupferplatte niedergeschlagen.

¹⁾ Smee, Phil. Mag. 16, 315, 1840; Pogg. Ann. 51, 375. — ²⁾ Paterson, Mech. Mag. 33, 20; Repert. 8, 3. — ³⁾ Raoult, l. c., §. 683. — ⁴⁾ Poggen-dorff, Pogg. Ann. 50, 263, 1840. — ⁵⁾ Münnich, Pogg. Ann. 67, 361, 1846. Amalgamirt man das Eisen nach Böttger durch Erhitzen in Porcellangefässen mit 12 Theilen Quecksilber, 1 Thl. Zink, 2 Thln. Eisenvitriol, 12 Thln. Wasser, $1\frac{1}{2}$ Thln. Salzsäure, so überzieht es sich nur mit Zinkamalgam. — ⁶⁾ Fechner, Maassbestimmungen, S. 62, 1831.

Noch besser erreicht man die Entfernung des Wasserstoffs, wenn man eine oxydirende Flüssigkeit als Erreger anwendet.

Deshalb wirken schon nach den alten Angaben von Davy¹⁾ Säulen, die mit verdünnter Salpetersäure aufgebaut sind, durch welche der Wasserstoff oxydirt wird, anhaltender und kräftiger.

In den Ketten hat man das Kupfer auch durch Cylinder von 979 Coakskohle ersetzt, wie sie in den Bunsen'schen Elementen (s. w. u.) gebraucht werden. Man umgiebt diese Cylinder in einem Glase voll verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$) mit dem amalgamirten Zinkcylinder oder stellt einen Zinkcylinder von der Fig. 233, S. 836 gezeichneten Form in einen hohlen Kohlencylinder, um dessen oberen Rand ein mit einem dicken Guttaperchaüberzug versehener Kupferring mit Leitungsdraht fest gepresst wird²⁾. Den Zink- und Kohlencylinder trennt man durch zwischengelegte Glasstäbe oder durch einen Cylinder von porösem Thon. Der Strom ist selbstverständlich nicht constant. Indess eignen sich diese Elemente gut für praktische Zwecke, bei denen eine geringe Stromintensität genügt und die Schliessung nur gelegentlich auf kurze Zeiten hergestellt wird. Die Polarisation verschwindet dann zum Theil während der Zeit der Oeffnung der Kette³⁾. Der Strom ist constanter, wenn man die Kohlencylinder vor dem Gebrauche mit Salpetersäure tränkt und sie einen halben Tag an der Luft stehen lässt⁴⁾.

Statt der verdünnten Schwefelsäure verwendet Böttger⁵⁾ auch ein festes Gemenge gleicher Theile Kochsalz und Bittersalz, welches er mit einer concentrirten Lösung beider Salze tränkt.

¹⁾ Davy, Gilb. Ann. 8, 11, 1801. — ²⁾ Vlacovich (N. Cimento [2] 15, 93, 1876) giesst oben auf und um den Kohlencylinder Gusseisen, an welches die Leitungsdrähte gelöthet oder geschraubt werden.

³⁾ Die Cylinder von Bunsen'scher Kohle enthalten oft in Folge des Schwefelkiesgehaltes der Steinkohle, aus der sie geformt werden, eine gewisse Menge von Schwefeleisen, Fe_7S_8 . Für sich entwickeln sie dann in verdünnten Säuren kein Schwefelwasserstoffgas, wohl aber, wenn man sie darin mit einer amalgamirten Zinkplatte zu einem galvanischen Element verbindet. Der Grund hiervon ist nach Meidinger folgender: Schwefeleisen, Fe_7S_8 , erhalten durch Glühen von Schwefelkies oder durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen, wird von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen, indem es wahrscheinlich in derselben in ähnlicher Weise passiv wird, wie reines Eisen, wohl aber löst es sich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure auf. Mit der negativeren Kohle zu einem Element in diesen Säuren combinirt, löst es sich nicht, da hier Sauerstoff an demselben auftritt und es passiv macht. Ist daher das Schwefeleisen in Kohle eingesprenkt, so entwickelt dieselbe beim Einsenken in die verdünnten Säuren keinen Schwefelwasserstoff. Wird die Kohle in den Säuren mit Zink zu einem Element zusammengesetzt, so entwickelt sich jetzt an der Kohle Wasserstoff. Dieser verhindert die durch den Localstrom zwischen Kohle und Schwefeleisen an letzterem auftretende Sauerstoffentwicklung, verbindet sich mit einem Atom des Schwefels im Schwefeleisen zu Schwefelwasserstoff, und die übrigbleibenden 7 FeS lösen sich ohne Abscheidung von Schwefel in der verdünnten Säure auf (Meidinger, Dingl. Journ. 148, 360, 1856). — ⁴⁾ Böttger, Pogg. Ann. 99, 233, 1856; Frankfurter Jahresber. 1854 bis 1855. — ⁵⁾ Böttger, Dingl. Journ. 188, 399, 1868; Mondes 16, 395, 1868.

Man hat auch die massiven Kohlenprismen in diesen Elementen durch Coakstücke ersetzt, welche in einen Cylinder von porösem Thon geschüttet wurden, und in die man einen Metalldraht oder Kohlenstab hineinsenkte. Die Kette ist auch so nicht constant¹⁾.

- 980 Schon Poggendorff²⁾ hatte in den Zink-Kupferelementen Chromsäurelösung verwendet, welche indess nicht ganz constante Wirkungen gab. Die elektromotorische Kraft ist etwa 1,3 Volts. Besser bedient man sich in neuerer Zeit derselben Lösung in den Zinkkohlekettten.

Ein Glas, Fig. 243, ist mit einem Deckel bedeckt, der zwei Messingfassungen trägt. Jede derselben hat eine Klemmschraube zum Einklemmen eines Leitungsdrahtes und eine andere, durch welche ein viereckiger Messingstab geht, von denen der eine in einer Metallfassung eine Platte

Fig. 244.

Fig. 243.

von Coakskohle, der andere eine etwa $\frac{1}{4}$ so grosse Platte von amalgamirtem Zink trägt. Die unteren Theile der Messingstäbe, sowie die Fassungen zum Tragen der Platten sind mit Guttapercha überzogen. Das Glas wird zu zwei Dritteln mit einer Lösung von Chromsäure gefüllt. Beim Gebrauch senkt man die Zinkplatte in die Lösung und zieht sie nach demselben wieder heraus. Durch die Klemmschrauben an den Fassungen kann man mehrere Elemente neben oder hinter einander verbinden.

Häufig schiebt man auch zwischen zwei parallele Kohlenplatten, die mit einander leitend verbunden sind, ähnlich wie bei den Wollaston'schen Elementen, die amalgamirte Zinkplatte von oben ein, Fig. 244. — Die Elemente liefern bei kurz andauerndem Gebrauch und bei nicht zu dichten Strömen recht constante Wirkungen.

¹⁾ v. Leuchtenberg, Dingl. Journ. 98, 25, 1845. — ²⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 57, 110, 1842.

Als Flüssigkeit kann man nach Reiniger zweckmässig eine Lösung von 50 g Chromsäure in 1 Liter Wasser unter Zusatz von 70 g Schwefelsäure verwenden.

Bunsen füllt in seiner Chromsäuresäule ¹⁾ eine Anzahl von Gläsern 981 von etwa 2 Liter Inhalt mit einer Lösung, welche für die Füllung von 40 Zellen 6,182 kg gepulvertes doppeltchromsaures Kali enthält, zu denen man 6,282 Liter Schwefelsäurehydrat und sodann 60,47 Liter Wasser hinzufügt. Das aus der Chromsäure durch den an der Kohle abgeschiedenen Wasserstoff reducirte Chromoxyd bildet mit der Schwefelsäure und dem schwefelsauren Kali Chromalaun. Die Mischung enthält mehr Schwefelsäure, als zur Bildung von Chromalaun bei der Reduction der Chromsäure erforderlich ist. In die Gläser werden Paare von Platten von Gaskohle und amalgamirtem Zink eingesenkt, welche in ganz ähnlicher Weise, wie die Kupfer- und Zinkplatten des Apparates (Fig. 235) an einem Rahmen befestigt sind, mit dem sie nach dem Gebrauche aus der Säure herausgehoben werden können. An die Zinkplatten der einzelnen Elemente sind Bügel von Kupferblech gelöthet, deren vordere Enden zugleich mit dem oberen Ende der Kohlen der nächstfolgenden Elemente gegen den tragenden Rahmen durch Metallschienen gegengedrückt werden, welche mittelst zweier seitlicher Schrauben an den Rahmen festgeschraubt werden. Die Bügel sind in der Mitte durchbrochen, daselbst aufgeschlitzt und durch Metallschrauben, welche in die Schlitze eingesetzt sind, zusammengeschraubt. Man kann so eine beliebige Anzahl von Elementen mit einander verbinden.

Die etwa nöthig werdende wiederholte Amalgamation der Zinkbleche geschieht nach dem Herausheben der Platten aus der Säure, indem man von unten ein mit Quecksilber gefülltes viereckiges Glasgefäss einmal über sie hinüberschiebt. — Die Kette liefert anfangs einen recht constanten Strom. Nimmt derselbe ab, so genügt einmaliges Herausheben der Platten aus der Säure und baldiges Wiedereinsenken zur Wiederherstellung der früheren Intensität. Die Säule eignet sich also sehr gut namentlich bei Vorlesungsversuchen, z. B. zur Herstellung des Lichtbogens, wenn man denselben nicht zu lange verwenden will.

Fig. 245 und 246 (a. f. S.) stellen zwei mit Kohlen- und Zinkcylindern, 982 bzw. Platten versehene und mit Chromsäurelösung gefüllte Tauchbatterien dar, wie sie häufig zu Vorlesungs- und medicinischen Zwecken gebraucht werden. Die Kohlen- und Zinkbleche hängen alle an einem Holzrohr, welches durch eine in der Mitte angebrachte Schraube mit Kurbel gehoben und gesenkt werden kann. In Fig. 245 sind in die Kohlen-cylinder Glasperlen eingesetzt, um ihre Berührung mit dem Zink zu verhindern. Die Elemente können durch Bügel zwischen den mit den

¹⁾ Nach einer Originalmittheilung.

Fig. 619

Zink- und Kohlencylindern verbundenen, auf dem tragenden Holzrohr angebrachten Klemmschrauben hinter und neben einander verbunden werden. In Fig. 246 sind die zwei Kohlenplatten einerseits und die drei Zinkplatten andererseits in jedem Glase mit einander verbunden, so dass sie zwei Elemente von grosser Oberfläche darstellen, die ebenfalls hinter oder neben einander zu verbinden sind.

Die elektromotorische Kraft der Chromsäurekette ist unmittelbar 983 nach der Schliessung etwa 2 Volts. Sie bleibt dann einige Zeit constant und sinkt je nach der Stromdichtigkeit, langsamer oder schneller etwa auf die Hälfte, während ihr Widerstand auf das Siebenfache steigen kann ¹⁾).

Ein grosser Uebelstand ist bei den erwähnten Combinationen, dass 984 trotz der Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure sich allmählich ein sehr schlecht leitender grüner Ueberzug von Chromoxyd auf dem Zink ablagert.

Partz ²⁾ verwendet deshalb eine Lösung von etwa 15 Thln. Chlorzink und 15 Thln. doppeltchromsaurem Ammoniak in 100 Thln. Wasser. Während der Thätigkeit bildet sich auf dem Zink ein olivengrüner Niederschlag, welcher leicht abfällt und zu Boden sinkt. Die elektromotorische Kraft ist nach Du Moncel und Hospitalier gleich 1,45 Volts.

Noch zweckmässiger ist die Benutzung von Natriumbichromat, von welchem man bei gleichem Gehalt an Chromsäure eine etwa im Ver-

¹⁾ Vergl. J. Müller in Freiburg, Dingl. J. 205, 104, 1872. Ausser den von Poggenдорff und Bunsen angegebenen Mischungen für die Chromsäurekette ist noch eine ganze Reihe anderer Lösungen vorgeschlagen worden, deren Vorzug nicht gerade einleuchtet; so von Grenet, 1000 Gwthle. Wasser, 100 $K_2Cr_2O_7$, 300 H_2SO_4 (Bullet. de la Soc. d'Encouragement 1871, p. 113; Dingl. J. 203, 375, 1872). Trouvé u. Reynier, 1000 g Wasser, 150 g $K_2Cr_2O_7$, 450 g H_2SO_4 (Compt. rend. 96, 787, 838, 1048, 1883; Beibl. 7, 546). Delaurier, 200 Thle. Wasser, 18 $K_2Cr_2O_7$, 42 H_2SO_4 (Bullet. de la Soc. d'Encouragement 1871, p. 113; Dingl. J. 203, 375, 1872). Chutaux, 1500 Wasser, 100 $K_2Cr_2O_7$, 200 H_2SO_4 , 200 $HgSO_4$ (Bullet. de la Soc. d'Encouragement 1871, p. 113; Dingl. J. 203, 375, 1872); ähnlich Ducretet (Mondes 46, 307, 1878). Delaurier, 30 Gwthle. Wasser, 5,4 $K_2Cr_2O_7$, 25 H_2SO_4 , 4 $FeSO_4$, 5 Na_2SO_4 , $E = 1,162$, der Widerstand ist hier etwa viermal so gross als der der gewöhnlichen Chromsäurekette (Bullet. de la Soc. d'Encouragement 1871, p. 113; Dingl. J. 203, 375, 1872). Voisin u. Dronier, 83,33 Gwthle. Wasser, 4,5 $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 9,83, Na_2SO_4 2,33 (Bullet. de la Soc. d'Encouragement 1873, p. 114; Dingl. J. 207, 483). Egger, 200 ccm Wasser, 200 ccm H_2SO_4 , 100 ccm HNO_3 , 25 bis 50 g $K_2Cr_2O_7$ (Centralbl. f. Elektrotechn. 5, 424, 1883; Beibl. 7, 712). Ponci, 1 kg $K_2Cr_2O_7$, 4 Liter Wasser, 2 Liter HCl (Mondes [3] 4, 583, 1883; Beibl. 7, 474). Steinmetz, 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ mit 1 Mol. H_2SO_4 und ebenso viel oder etwas mehr HCl (Elektrotechn. Zeitschr. 12, 261, 1891; Beibl. 15, 582). Siebert, äquivalente Mengen Chromsesquichlorid und Salzsäure (Elektrotechn. Zeitschr. 11, 104, 1890; Beibl. 14, 391). Recht zweckmässig mischt Loiseau (Elektr. Ausstellung, Paris 1881) doppeltchromsaures Kali mit doppeltchwefelsaurem Kali in dem Verhältniss, dass das Gemisch, gelöst in Wasser, die für die Chromsäureketten erforderliche Lösung liefert. Man kann so das Gemisch leichter transportiren.

²⁾ Partz, Lumière électrique 3, 168, 1885.

hältniss von 9 : 10 geringere Menge braucht, als vom Kalisalz, und welches bei gleichem Gewicht billiger und auch löslicher ist als letzteres. Auch ist der Natriumchromalaun löslicher als der Kaliumchromalaun, und setzt sich nicht so leicht ab. Eine Mischung dieser Art besteht nach Walter¹⁾ aus 150 g Natriumbichromat, 250 g Schwefelsäure, 250 bis 350 g Wasser.

985 Auch Eisenchloridlösung hat man zur Depolarisation angewendet. Bei dem Element von Pabst²⁾ hängt in einem Glase an einem Querstabe eine mit Eisenoxyd präparirte Kohlenplatte neben einem prismatischen Eisenkolben in einer Lösung von 8 Proc. Eisenchlorid, $\frac{1}{4}$ Proc. Borsäure, 4 Proc. Zinnchlorid, oder bei Anwendung von Kohle und Zinn 10 Proc. Eisenchlorid, $\frac{1}{4}$ Proc. Borsäure. Die elektromotorische Kraft ist 1 bis 1,2 Volts. Der Zweck des Zusatzes von Borsäure und Zinnchlorid ist nicht recht ersichtlich.

986 In ähnlicher Weise combinirt Laurie³⁾ eine Kette aus Kohle und nicht amalgamirtem Zink in Lösung von Jod in Jodkalium. Die elektromotorische Kraft ist etwa 1 Volt. Eine ähnliche Kette von Doat s. w. u.

987 Auch Brom hat man benutzt, welches sich mit den an der negativen Elektrode abgeschiedenen Stoffen, z. B. Wasserstoff verbindet.

Koosen⁴⁾ bringt auf den Boden eines Meidinger'schen Elementenglases ein wellenförmiges, dünnes, durch einen isolirten Draht nach aussen communicirendes Platinblech, giesst Brom hinauf, legt auf die Verengung des Glases eine poröse Thonplatte, stellt darauf einen den amalgamirten Zinkcylinder und etwas Quecksilber enthaltenden Thoncylinder und füllt den ganzen Apparat mit verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{15}$ bis $\frac{1}{20}$). Das Brom löst sich in Wasser, diffundirt aber nicht nach oben. Die elektromotorische Kraft ist 1,9 Volts, ebenso mit Kohle statt Platin; der Wider-

¹⁾ Walter, J. prakt. Chem. N. F. 31, 527, 1885; Beibl. 18, 58. Fernere Mischungen von Selwyn Lewis Harding (Amer. Journ. of Science. [3] 33, 61, 1887; Beibl. 11, 547), 27 Thle. Natriumbichromat, 40 Thle. H_2SO_4 , 189 Thle. Wasser, die elektromotorische Kraft ist $E = 1,893$ V., bei Anwendung des Kalisalzes $E = 1,852$; von Landmann (Verh. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbf. Berlin 1888; Beibl. 13, 94), 12 Thle. Natriumbichromat, 25 Thle. Schwefelsäure, etwa 6 Liter Wasser. Ferner ist Chromsäurelösung mit Schwefelsäure allein angewendet, welche z. B. Hookogey (Lum. électr. 24, 336, 1887; Beibl. 11, 589) aus mit heissem Wasser gelöstem Kalium- oder Calciumbichromat durch Zusatz von Schwefelsäure und Abfiltriren vom Niederschlage darstellt. Die Bildung von Chromalaun ist dadurch gehindert. Swan (Electr. Zeitschr. 10, 578, 1889; Beibl. 14, 184) benutzt ein Gemisch von 5 Gwthln. H_2SO_4 , 2 CrO_3 , 1 HNO_3 und 5 Wasser. Statt der massiven Kohlenstücke kann man dieselben auch durch grobes Coakskohlenpulver ersetzen, in welches man einen Kohlenstab als Leiter hineinsteckt. Wegen der grösseren Oberfläche ist die Polarisation besser beseitigt, die Elemente wirken constanter.

²⁾ Pabst, Centralbl. f. Opt. u. Mechan. 7, 222, 1886; Beibl. 12, 266; D.R.-Patent Nr. 23 994. — ³⁾ Laurie, Nature 23, 279, 1881; Beibl. 5, 681. —

⁴⁾ Koosen, Wied. Ann. 23, 348, 1884.

stand ist grösser als beim Grove'schen Element. Bei grösseren Widerständen ist das Element sehr constant¹⁾.

Bei anderen Ketten hat man zur Vermeidung der Polarisation ein Superoxyd an Stelle des elektronegativen Metalles verwendet. So ersetzt de la Rive²⁾ das Kupfer der einfachen Kette durch Bleisuperoxyd. Dasselbe wird gepulvert und in einen Cylinder von porösem Thon eingestampft, welcher in verdünnte Schwefelsäure gestellt wird. Ein Cylinder von amalgamirtem Zink umgiebt den Thoncylinder. In das Superoxydpulver wird ein Platinblech eingesetzt, an welches oben ein Leitungsdraht von Kupfer angelöthet wird.

Oster³⁾ legt auf eine Bleiplatte Bleisuperoxyd, darauf einen Flanellappen und rollt das Ganze zu einer Spirale, welche mit einem amalgamirten Zinkstab zusammen, event. unter Zwischenfügung eines porösen Thoncylinders, in verdünnte Schwefelsäure gesenkt wird.

Besser schlägt man das Bleisuperoxyd auf der Elektrode, Blei, Kohle, elektrolytisch nieder, z. B. aus einer Bleioxydnatronlösung, worauf eine mit Wasser, Kochsalzlösung, Magnesiumsulfat getränkte Paste von Bleisuperoxyd (mit oder ohne beigemengte Kohlenstückchen) aufgetragen wird. Auch kann man eine auf die Kohle aufgetragene Paste von Bleioxyd und fein vertheiltem Blei in einem Bade von verdünnter Schwefelsäure (oder Magnesiumsulfat) als positive Elektrode durch den Strom zu Bleisuperoxyd oxydiren⁴⁾.

Donati⁵⁾ baut so eine Säule aus glatten und rauhen, elektrolytisch mit Bleisuperoxyd bedeckten Bleiplatten auf.

Diesen Elementen schliessen sich die Lithanodelemente an⁶⁾. Lithanodplatten werden aus Bleiglätte mit Lösung von Ammoniumsulfat hergestellt, die zusammengeknetet und dann zwischen Segeltüchern in Metallformen gepresst werden. Sie bilden Platten von 80×90 bis 100×190 cm Oberfläche und 3,2 bis 4,8 cm Dicke. Sie werden in einem Bade von Magnesiumsulfat formirt, d. h. durch einen schwachen Strom in etwa zwei Tagen das Bleioxyd in ihnen in Superoxyd ver-

¹⁾ Warren (Dingl. J. 263, 495, 1887; Beibl. 11, 588) bedeckt den Boden der mit Eisenchlorid beschickten Kette, in welcher die Kohle in einem Thoncylinder steht, unter letzterer mit Brom, welches sich mit den an dem elektronegativen Metall, der Kohle, abgeschiedenen Stoffen, Wasserstoff u. s. f., verbindet. — Kugel (Elektrotechn. Zeitschr. 9, 116, 1888; Beibl. 14, 391) verbindet zwei Gläser mit Bromzinklösung durch einen Heber, senkt einen Zinkstab und einen Platinstreifen oder einen Kohlenstab hinein und bringt zu letzterem Brom. Die elektromotorische Kraft ist bei Ueberschuss von Brom 1,781. Bei Verdünnung sinkt die Kraft. Durch Hindurchleiten eines dem Strome des Elementes entgegengerichteten Stromes lässt es sich regeneriren. — ²⁾ De la Rive, Arch. de l'Électr. 3, 112, 1843. — ³⁾ Oster, Chem. Centralbl. 12, 127, 1881; Beibl. 6, 248. — ⁴⁾ Vergl. im Capitel Elektrolyse unter Accumulatoren; s. auch Primary Battery Company limited und Ch. Barrat de Montand; Elektrotechn. Zeitschr. 7, 346, 1886; Beibl. 11, 52. — ⁵⁾ Donati, Mem. di Bologna [4] 8, 357; Beibl. 13, 169. — ⁶⁾ Electrician 27, 691. Elektrotechn. Zeitschr. 12, 595, 1891; Beibl. 16, 79.

wandelt. Dann werden sie getrocknet. Solche Platten geben mit Zink in verdünnter Schwefelsäure zuerst eine elektromotorische Kraft von 2,5 V., die dann aber abfällt. Man kann die Lithanode auch für Secundärbatterien in Verbindung mit schwammigem Blei in verdünnter Schwefelsäure verwenden und erhält eine elektromotorische Kraft von 2 V.

989 Leclanché¹⁾ wendet Mangansuperoxyd in Nadeln, besser grob gepulvert und mit grobem Pulver von Retortenkohle gemengt, an.

Fig. 247 stellt die Form dar, in welcher diese Elemente jetzt häufig angefertigt werden.

In einem viereckigen Glase mit runder, seitlich ausgebogener Oeffnung steht ein mit dem Gemenge von Braunstein und Retortenkohle gefüllter

Fig. 247.

Fig. 248.

poröser Thoncylinder und in dessen Mitte ein massives, oben mit einer Klemmschraube versehenes Kohlenprisma. Oben ist der Cylinder mit einem Harzkitt zugeschmolzen, durch den nur eine kleine Oeffnung hindurchgeht. An der Seite der Ausbuchtung steht im Glase ein ebenfalls mit einer Klemmschraube versehener amalgamirter Zinkstab. Sowohl das Glas wie der Thoncylinder werden mit concentrirter Salmiaklösung gefüllt.

Statt des Pulvers werden auch „agglomerirte“ Cylinder aus 40 Theilen Braunstein, 55 Theilen Gaskohle und 5 Theilen Schellack angewendet²⁾, die durch einen Druck von 300 Atmosphären bei 100° in

¹⁾ Leclanché, Mondes 16, 532, 1868; Dingl. J. 186, 270, 1867; 188, 96, 1868. — ²⁾ Leclanché, Compt. rend. 83, 54, 1876; nach Bender und Franken 40 Proc. Braunstein, 40 Proc. Graphit, 7 Proc. Thon, 0,6 Proc. Schwefel und 0,4 Proc. Wasser, welche in Formen stark gepresst und auf 250° erwärmt werden (Lum. électr. 27, 247, 1885; Beibl. 12, 266).

stählerne Formen gepresst sind. Ein Zusatz von 3 bis 4 Proc. zweifach schwefelsauren Kalis macht dieselben leitender. Auch wird das Gemisch von Braunstein und Kohle auf Kohlenplatten festgepresst, Fig. 248¹⁾.

Man kann auch die Kette wie die Fig. 244 gezeichnete anordnen²⁾.

Die Kette von Leclanché stösst anfangs viel Ammoniakdämpfe aus, ist indess sehr constant, wenn sie nicht zur Erzeugung zu dichter Ströme verwendet wird³⁾.

Nach Leclanché⁴⁾ ist die elektromotorische Kraft seines Elementes 990 1,292, nach Hitzig⁵⁾ 1,766, nach J. Müller⁶⁾ 1,054, nach Beetz⁷⁾ nach längerem Gebrauche 1,347 Volts. Mit gebrannten Platten findet Beetz die Kraft 1,3 Volts, sie ist nach Böttcher⁸⁾ bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure statt der Salmiaklösung 2,2 Volts. Ohne Anwendung von Braunstein hat das Element nach Müller nur etwa 0,60 Volts.

Nach längerem Gebrauch verliert es seine Wirkung zum Theil; es finden sich dann in der Kette glasglänzende Krystalle [nach Priwoznik⁹⁾ $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2$, nach Davis¹⁰⁾ $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{NH}_4\text{Cl}$, was indess wohl ein Zersetzungsproduct ist, nach Longi¹¹⁾ mit etwas Zinkoxydhydrat verunreinigter Salmiak], die sich auf den Zinkstäben und Diaphragmen ansetzen und den Leitungswiderstand der Kette schnell vermehren. Zusatz von verdünnter Salzsäure hindert das Anschliessen derselben.

¹⁾ Leclanché, Compt. rend. 87, 329, 1878. Die Anwendung der von Gaiffe (Elektr. Ausstellung, Paris 1881) vorgeschlagenen, mehrfach vertical durchbohrten Kohlencylinder, in deren Löcher Braunstein gepresst wird, dürfte kaum die Polarisierung genügend beseitigen. — ²⁾ Schäfer und Montanus, Elektrotechn. Zeitschr. 11, 137, 1890; Beibl. 14, 391.

³⁾ Howell (Elektr. Ausstellung zu Paris 1881) setzt in einen Steingut-trog eine der Länge nach mehrfach aufgeschlitzte Steingutzelle, in der eine poröse Thonzelle steht, in welcher wiederum der unterhalb verdickte amalgamirte Zinkcylinder mit etwas freiem Quecksilber sich in einer Lösung von schwefelsaurem Ammon ($\frac{1}{40}$) befindet. In dem äusseren Raume des Glases steht eine Kohlenstange in einem Gemenge von Graphit und Braunstein, welches mit kohlen-saurem oder schwefelsaurem Mangan bedeckt ist. Die Thonzelle kann hierbei ohne weitere Veränderung des Elementes leicht entfernt und gereinigt werden. — Germain bedeckt eine am Boden eines Glases liegende amalgamirte Zinkplatte mit Cofferdam und bringt darauf ein Gemisch von gleichen Volumen Braunstein und Kohle und eine Kohlenplatte (nach Reynier, Centralbl. f. Elektrotechnik 9, 58, 1887; Beibl. 11, 460). — Berliner formt das Gemenge von 95 Proc. Braunstein und 5 Proc. Retortenkohle zu einer Röhre, in welcher der Zinkstab hängt (Centralbl. f. Elektrotechn. 10, 155, 1888; Beibl. 12, 379). — Gaiffe schichtet in den Kohlenstab im Thoncyylinder abwechselnd 5 mm dicke Schichten von grob gepulverter Kohle und von Braunstein und verwendet eine Lösung von Chlorzink. Die Wirkung soll sehr constant sein (?) (Elektr. Ausstellung zu Paris 1881). Eine zweckmässige Combination von Leclanché-Elementen in Reagirgläsern zur Säule für therapeutische Zwecke hat Beetz angegeben (Deutsches Archiv für klin. Med. 10, 119, 1872). Andere Formen der Leclanché-Kette von L. Weber, Spec. of Patents 1870, Nr. 1055 und Boumans, Dingl. J. 201, 305, 1871.

⁴⁾ Leclanché, Dingl. Journ. 188, 97, 1868. — ⁵⁾ Hitzig, Berl. klinische Wochenschrift 1867, Nr. 48. — ⁶⁾ Müller, Pogg. Ann. 140, 308, 1870. — ⁷⁾ Beetz, Pogg. Ann. 142, 585, 1871. — ⁸⁾ Böttcher, Centralbl. f. Elektr. 7, 51, 1885; Beibl. 9, 434. — ⁹⁾ Priwoznik, Pogg. Ann. 142, 467, 1871. — ¹⁰⁾ Davis, Chem. News 25, 265, 1872. — ¹¹⁾ Longi, Gazz. chim. 11, 514, 1881.

Sie setzen sich an amalgamirtem Zink weniger fest an, als an nicht amalgamirtem. Da sie in starker Salmiaklösung löslich sind, bilden sie sich darin nicht ¹⁾).

Der Widerstand der Leclanché-Kette nimmt nach Leclanché²⁾ von -18° bis $+10^{\circ}$ nur im Verhältniss von 422:230 ab, während der der Daniell'schen Kette sich stärker ändert.

991 Die Wirkung des Braunsteins und der Kohle in den Elementen von Leclanché, sowie des Bleisuperoxyds ist vollständig von Beetz³⁾ untersucht worden.

Auf eine am Boden eines Glaszylinders befindliche, den Querschnitt des Cylinders ausfüllende Platinplatte wurde das zu untersuchende Pulver in einer 2 cm hohen Schicht geschüttet. Oberhalb wurde eine Kupferplatte angebracht und das Ganze mit concentrirter Kupfervitriollösung begossen. Durch diesen Apparat wurde der Strom von drei Meidinger'schen Elementen, so dass die Kupferplatte als positive Elektrode diente, so lange geleitet, bis ihr Gewichtsverlust stets nahezu der gleiche war. Bestand das Pulver aus Platinschwamm oder grob gepulverter Gaskohle, so war nur die Oberfläche desselben mit Kupfer bedeckt; es diente als zusammenhängender metallischer Leiter. Bei Platinmohr und fein gepulverter Kohle waren nur kleine Mengen Kupfer auf der Oberfläche abgesetzt, im Inneren und auf der Platinplatte befanden sich Kupferblättchen, die namentlich bei der Kohle eine Art Vegetation bildeten. Bei Anwendung grober Braunsteinstücke lagen auf der Oberfläche einzelne Kupferbrocken, im Inneren und auf der Platinplatte war Kupferoxyd gebildet. Feines Braunsteinpulver hatte sich ohne Absatz von Kupfer nur auf der Oberfläche mit Kupferoxyd bedeckt; ein Gemisch von Kohle und Braunstein war ganz mit Kupferoxyd durchsetzt; nur bei gröberer Kohle fand sich auf der Oberfläche hier und da Kupfer. Somit ist feiner Braunstein nicht, gröberer Braunstein, und namentlich dieser mit Kohlenstücken, welche die Leitung vermitteln, wohl zur Depolarisation geeignet.

Durch Compensation mittelst einer Kette von zwei Daniell'schen Elementen (mit verdünnter Schwefelsäure) mit doppelten Thondiaphragmen findet Beetz die elektromotorischen Kräfte ($D = 1$):

1. Amalgamirtes Zink in Zinkvitriol

		$\frac{1}{4}$ Std. geschloss.	10 Min. offen
festе Gaskohle in Salmiak	1,11	0,03	0,39
festes Braunsteinstück in Salmiak . . .	1,48	0,34	0,42

2. Amalgamirtes Zink in Salmiak

		3 Min. geschl. mit 100 Quecks.-E.	$\frac{1}{2}$ Min. offen
festе Gaskohle in Salmiak	1,22	0,73	0,80
festes Braunsteinstück in Salmiak . . .	1,51	1,10	1,48

¹⁾ Müller, Elektrotechn. Zeitschr. 10, 294, 1889; Beibl. 13, 711. —

²⁾ Leclanché, Compt. rend. 83, 1236, 1876. — ³⁾ Beetz, Münch. Akad. Ber. math.-phys. Cl. 1873, S. 89; Pogg. Ann. 150, 535, 1873.

Der Braunstein bewirkt also eine geringere Abnahme und schnellere Wiederherstellung der elektromotorischen Kraft. Schliesst man ad 2. beide Elemente hinter einander in denselben Stromkreis ein, dass sie von gleich starken Strömen durchflossen sind, und der grosse Widerstand des Braunsteins die Stromintensität im Braunsteinelement allein nicht unter die im Kohlenelement allein hinunterdrücken kann, und untersucht man mittelst eines Federcontactes bei momentaner Loslösung des einen und anderen ihre elektromotorische Kraft, so sinkt die des Braunsteinelementes schnell weit unter die des Kohlenelementes, regenerirt sich aber viel schneller wieder vollständig.

Wurden die Elemente mit verschiedenen Pulvern gefüllt, hinter einander geschlossen und darauf einzeln auf ihre elektromotorischen Kräfte untersucht, so ergab sich

	Kohle: fein	grob	grob	fein
	Braunstein: fein	grob	fein	grob
Offen	1,38	1,30	1,28	1,39
1/2 Stunde mit 500 Q.-E. geschlossen	— 0,12	0,64	0,98	— 0,02
desgl. mit 100 Q.-E. offen	— 0,15	0,35	0,59	— 0,02
„ ohne Widerstand	— 0,15	0,12	0,49	— 0,02
5 Minuten offen	0,78	0,54	0,90	— 0,01
10 Minuten offen	1,00	0,70	0,90	0
3 Stunden offen	1,39	1,23	1,20	1,30
Die Widerstände sind anfangs	67	198	60	145
1/2 Stunde mit 500 Q.-E. geschlossen und 1 Stunde offen	74	440	66	161

Somit sind die mit feinem Kohlenpulver oder feinem Braunsteinpulver versehenen Elemente sowohl wegen der schnellen Aenderung der elektromotorischen Kraft, als auch (mit letzterem) wegen der Grösse des schnell wachsenden Widerstandes unbrauchbar. Dagegen sind die Elemente mit grober Kohle und feinem Braunsteinpulver empfehlenswerth,

Von verschiedenen Lösungen empfiehlt sich Salmiaklösung am meisten. Ist die Kette durch Ausscheidung von Chlorzinkammonium mit der Zeit schwächer geworden, so kann man sie durch Abkratzen des Zinkstabes, Zusatz von etwas Salzsäure und etwas feinem Braunsteinpulver und Durchschütteln schnell wieder brauchbar machen.

Elemente mit Bleisuperoxyd an Stelle des Braunsteins ergaben 992 folgende Resultate:

	grobe Kohle gr. Braunst.	grobe Kohle f. Braunst.	Bleisuperoxyd mit Salpeterlös.	Sodalösung
Offen	1,32	1,26	1,56	1,48
Alle Elemente hinter einander 1/2 Stunde mit 500 Q.-E. geschlossen	0,34	0,54	1,29	0,54
5 Minuten offen	0,67	0,81	1,42	1,25
1/2 Stunde ohne Widerstand geschlossen	— 0,06	0,34	1,08	0,70
5 Minuten offen	0,35	0,58	1,29	1,25

Die elektromotorische Kraft der mit Bleisuperoxyd versehenen Elemente ist also selbst bei Einschaltung geringer Widerstände und relativ grosser Intensitäten der der Braunsteinelemente überlegen ¹⁾).

Indess ist der Widerstand des Elementes mit Sodalösung gross (590 Q.-E.); der des Elementes mit Salpeterlösung (102 Q.-E.) ist zwar anfangs nicht allzu gross, wächst aber bald sehr bedeutend durch Bildung von salpetrichsaurem Kali und Niederschlag von Zinkoxydhydrat auf dem Superoxyd. Ein Element mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, bei dem der Zinkstab amalgamirt war, zeigte die grosse elektromotorische Kraft 2,4, welche nach $\frac{1}{2}$ Stunde bei Einschaltung von 500 Q.-E. Widerstand gleich 2,25, nach 10 Minuten Schliessung in sich 1,54, nach 30 Minuten 1,40, nach 5 Minuten Oeffnen schon wieder 2,16 wurde. Indess setzt sich in dem Superoxyd so viel schwefelsaures Bleioxyd ab, dass das Element bald unbrauchbar wird.

- 993 Aehnlich wie bei vorstehenden Elementen die Superoxyde verwendet worden sind, werden in der Kette von de Lalande ²⁾ Kupferoxyd, Abfälle von Kupferschmieden, in welche eine Kupferplatte gestellt wird, auch Agglomerate von Kupferoxyd mit Magnesiumoxychlorür in Plattenform amalgamirten Zinkplatten in Kalilauge gegenübergestellt. Die elektromotorische Kraft ist nach d'Arsonval ³⁾ nahezu 0,9 Volts. Bei 5 qdm Oberfläche und 5 cm Abstand der Elektroden ist der Widerstand $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ Ohm. Die Elemente sind sehr constant. Kalilauge ist der Natronlauge vorzuziehen, da dabei die gebildeten Salze nicht am Glase emporkriechen. Das reducirte Kupfer nimmt an der Luft, oder beim Rösten, oder wie bei den Accumulatoren, durch einen Gegenstrom, leicht den Sauerstoff wieder auf.

Bei anderen Elementen hängt de Lalande ⁴⁾ zwischen Zinkplatten agglomerirte Kupferplatten in 35 proc. Kalilauge ein. Die Kupferplatten werden dargestellt, indem ein feuchtes Gemenge von Kupferhammerschlag mit 4 bis 5 Proc. Thon oder 6 bis 8 Proc. Theer zusammengepresst und bis 600 bis 700° oder zur Rothgluth erhitzt wird. Die Platten sind dauerhaft und porös. Bedeckt man die Platten mit einer dünnen Schicht von feinem Zinkpulver und hängt sie in verdünnte Schwefelsäure, so wird das Kupferoxyd an der Oberfläche reducirt. Dasselbe wird dann durch einen dichten Strom mit einer Schicht von porösem Kupfer bedeckt. Nach dem Gebrauch können die Platten gewaschen, geröstet, galvanisirt und von Neuem gebraucht werden. Der Widerstand ist gering, die elektromotorische Kraft der offenen Kette 0,94 Volt.

¹⁾ Nach Obach (Electrical Review 15. Mai 1891; Beibl. 15, 583) sollte etwa nur die Hälfte des im Leclanché-Element verbrauchten Säurestoffes nach längerem Gebrauch dem Mangansuperoxyd entstammen, die andere Hälfte der Atmosphäre entnommen sein und ein Theil dieser letzteren beim Oeffnen der Kette wieder aufgenommen werden. — ²⁾ de Lalande, Compt. rend. 97, 164, 1883; Beibl. 7, 712. — ³⁾ d'Arsonval, Lum. électr. 9, 533, 1883; Beibl. 8, 44. — ⁴⁾ de Lalande, Compt. rend. 112, 1243, 1891; Beibl. 15, 583.

Nebel¹⁾ formt das Element aus einem gusseisernen Gefäss, dessen Boden mit erbsengrossen Stücken von Kupferoxyd bedeckt und das mit 30- bis 40procentiger Kalilauge gefüllt ist, in welche eine an einem das Gefäss hermetisch schliessenden Deckel befestigte Zinkspirale hinabhängt. Die elektromotorische Kraft war anfangs 0,897 Volts und fiel bei je fünfstündiger Schliessung pro Tag auf 0,5 bis 0,4 Volts, sie stieg aber nach 15 Minuten langer Oeffnung wieder um 0,1 bis 0,2 Volts.

Die gerösteten Drehspäne kann man auch in einem Kupferrahmen zu festen Tafeln pressen, und eine solche zwischen zwei amalgamirten Zinkplatten in Natronlauge oder Kalilauge einhängen²⁾ (ähnlich wie Fig. 2).

An der Luft oxydirt sich das reducirte Kupfer wieder und ist von Neuem zu verwenden³⁾.

Auch das Zink der Ketten hat man durch andere Stoffe, z. B. 994 Magnesium⁴⁾, ersetzt. Nach den Versuchen von Heim⁵⁾ erhält man

¹⁾ Nebel, Exner's Rep. 22, 711, 1886; Beibl. 11, 271; s. auch van der Ven, Archives du Musée Teyler [2] 2, 97, 1885; Beibl. 10, 116. — ²⁾ Edison, Elektrotechn. Zeitschr. 11, 377, 1890; Beibl. 14, 1002.

³⁾ Nach Art der Leclanchékette mit oxydirenden Erregerplatten sind ferner folgende Elemente construiert: Tommasi und Radiguet. In Kochsalzlösung steht ein mit Kohlenstücken umgebener Kohlencylinder und darin ein unten mit einem Sack voll Bleisuperoxyd umgebener Kohlenstab $E = 0,6$ V. (Cosmos, Nr. 5, 9, 236, 1885; Beibl. 9, 590). Auch legen sie auf eine mit Bleisuperoxyd umgebene Kohlenplatte ein Pergamentpapier, eine zweite Kohlenplatte und darauf ein Stück platinirter Retortenkohle in Kochsalzlösung oder dergleichen (Compt. rend. 99, 129, 1884; Beibl. 9, 128). Die Polarisation ist wohl kaum aufgehoben. — Nöllner combinirt eine Kette aus Eisen, essigsaurer Lösung von Eisenoxyd und mit Braunstein umgebener Kohle (Polyt. Notizbl. 41, 56, 1886; Beibl. 10, 240). — Zenger schichtet Spiessglanzasche, in welcher ein mit einem Leitungsdraht versehener Antimonstab steht, und Kochsalz in einem Gefäss übereinander, befestigt oberhalb einen Zinkcylinder und füllt das Ganze mit Kochsalz- oder Salmiaklösung: $E = 1,1$ V. (Böhm. Architekten-Verein 1871, S. 15.).

⁴⁾ Wohl zuerst von Bulting, Compt. rend. 61, 555, 1863, benutzt.

⁵⁾ Heim, Elektrotechn. Ztschr. 8, 472, 1887; Beibl. 12, 206. Weitere Ketten, welche indess wenig Eingang gefunden haben, von Roberts und Sturgeon, Eisencylinder, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, in welchen amalgamirte Zinkcylinder hängen (Phil. Mag. 16, 142, 1840; Pogg. Ann. 49, 532). Dellmann verwendet in diesen Elementen verdünnte Salzsäure (Schlömlich's Ztschr. 6, 287; 10, 86; Carl's Rep. 1, 63, 1866). Böttger, Kette aus Zink, verdünnter Schwefelsäure, Antimon; $E = 0,96$ Volts (Ztschr. d. Frankfurter Vereins 1867). Warren de la Rue, Zink und Kupfer in Kupfervitriollösung. Die Polarisation ist geringer, als mit verdünnter Schwefelsäure, aber Kupfer schlägt sich auf dem Zink nieder, welches in Folge der dadurch entstehenden Localströme sich schnell löst, ohne dadurch die eigentliche Stromerzeugung zu vergrössern. (Phil. Mag. 10, 244, 1837; Pogg. Ann. 40, 628.) Aehnliche Uebelstände haben die Ketten von Fyfe, Eisen und Zink in Kupfervitriollösung mit Salpeter und Seesalz (Phil. Mag. [3] 11, 145, 1837; Pogg. Ann. 43, 228). Desbordes, Kupfer und Zink in einem Gemisch von Zinkvitriol, Kupfervitriol und verdünnter Schwefelsäure (Institut 1844, S. 258; Mech. Mag. 41, 257). Ferner Walker, die Kohle der Zinkkohleelemente mit verdünnter Schwefelsäure ist platinirt (Phil. Mag. [4] 18, 37, 1859); ähnlich Maiche (La Science pour tous, 1852, p. 292) und Napoli in den Volta'schen Säulen. Erhard und Vogler, Zink- und Bleiplatten mit Kupfervitriollösung (Bullet. de la Soc. internat. des Électriciens 3,

bei Verwendung einer Magnesiumelektrode in Magnesiumchlorid brauchbare Elemente, sei es vom Typus Bunsen (s. w. u.), sei es von der Form Leclanché, erstere für Laboratoriumszwecke, letztere für Elektrotherapie geeignet. Der Magnesiumverbrauch ist nicht übermässig,

66, 1886; Beibl. 10, 240). Andere Ketten von Torregiani, Blei und Kohle in Lösung von essigsaurem Alkali, in welchen sich kohlen-saures Blei abscheidet (Compt. rend. 62, 851, 1866). Kemp, Zinkamalgam in kleinen Thon-cylindern, welche in Kupfervitriollösung stehend, von einem Kupfercylinder umgeben sind. Die Lösung diffundirt zum Amalgam (Edinb. Journal, Oct. 1828; siehe auch Wheatstone, Phil. Trans. 1843, p. 309; Pogg. Ann. 62, 511). Symons, mit elektrolytischem Antimon bedeckte Kohle gegenüber Zinkstäben in Salmiaklösung (Rep. Brit. Assoc. 1881, p. 557; Beibl. 9, 47). Werner Schmidt, Quecksilber gegenüber amalgamirtem Zink in schwach saurer Lösung von Quecksilberchlorid (Ztschr. f. Chem. 1869, S. 88). Osann, Zink und amalgamirtes Zink in Zinkvitriollösung; die elektromotorische Kraft ist nur etwa 0,14 V. (Würzburger Verh. 6, 62, 1848). Blanc, auf dem Boden eines mit Salzwasser gefüllten Glases liegt Schwefel, in welchen ein bis auf sein unteres Ende isolirter, unten amalgamirter Bleistab taucht. In dem Salzwasser befindet sich oben ein den Schwefel nicht berührender Zinkcylinder. Der Schwefel verbindet sich mit dem aus dem Salzwasser abgeschiedenen Natrium und Schwefel zu Schwefelnatrium, wodurch die Wasserstoffbildung verhindert wird (Compt. rend. 60, 656, 1865). Mit verdünnter Schwefelsäure, einer Platin-, Eisen- oder Silber- statt der Bleiplatten tritt dies (nach Matteucci, Archives de Genève Nouv. Sér. 23, 26) nicht ein. Wolker trennt einen Zinkcylinder durch einen Thoncylinder von einer mit Schwefel bedeckten und mit Theer übergossenen Kohlenplatte und wendet als Flüssigkeit eine Lösung von Kochsalz, Salmiak oder Salzsäure an. Der Schwefel soll depolarisiren und Schwefelwasserstoff bilden, der aus dem entstehenden Chlorzink Schwefelzink abscheidet (Lum. électr. 25, 95, 1887; Beibl. 11, 724). Duchemin, Ketten mit Pikrinsäurelösung (Compt. rend. 64, 760, 1867). Borchers, ein Eisenrohr mit Lösung von 90 Gewthln. Natron, 80 Gewthln. salpetersaurem Natron, 300 Gewthln. Kochsalz, worin ein Zinkstab hängt. Es bildet sich Ammoniak (Dingl. Journ. 263, 32; Beibl. 11, 461). Case, Zinn und Platin oder Kohle in Chromchlorürlösung. Mit Platin ist $E = 0,2607$, mit Kohle etwas grösser (Proc. Roy. Soc. London 40, 345, 1886; Beibl. 10, 629). Eisenmann, Kohle und Zink in einer Lösung von 30 g wolframsaurem Natron, 5 g phosphorsaurem Natron in 350 g Wasser mit etwas Schwefelsäure. Die elektromotorische Kraft entspricht der der Chromsäureketten (Dingl. Journ. 263, 540, 1887; Beibl. 11, 588). Jabloschkoff, Eine mit Natrium belegte Bleiplatte ist durch Fliesspapier von einer in Mangan- oder Eisensulfat befindlichen Kohlenplatte getrennt (Ztschr. f. Instrumentenkunde 5, 450, 1885; D. R.-P. Nr. 32 399; Beibl. 10, 240; andere Constructionen mit anderen Lösungen von demselben, Centralbl. f. Opt. u. Mech. 5, 127, 1884; Beibl. 9, 48; Compt. rend. 100, 1214, 1885; Beibl. 9, 686). Bennet, ein Eisen- oder Weissblechcylinder und darin eine Zinkplatte in Natronlauge. $E = 1,23$, nach Lecky 1,14, nach Macleod 1,005 Volts (Bennet, Chem. News 45, 206, 1882; Beibl. 6, 501). Lecky und Macleod, Chem. News 48, 231, 1882; Beibl. 6, 688). Barrett, eine Zinkplatte schwimmt auf Quecksilber, darüber befindet sich ein Kohlenstück in einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Quecksilber in Schwefelsäure (Elektrotechniker 2, 24, 1883; Beibl. 7, 399). Schanschiew, durch Kautschukpolster von einander getrennte Zink- und Kohlen- oder Platinplatten in Lösung von Quecksilberchlorid (Lum. électr. 25, 546, 1887; Beibl. 12, 62); ferner auch in Lösung von 10 Thln. schwefelsaurem Quecksilberoxyd in 300 Thln. Wasser und concentrirter Schwefelsäure bis zum Erscheinen eines Niederschlages (Dingl. Journ. 261, 446, 1886; Beibl. 10, 774). Böttcher's Element besteht aus Zink, Kohle und schwach saurem, schwefelsaurem Quecksilberoxyd, aus welchem durch Zusatz von Wasser basisches Salz gefällt ist (Elektrotechn. Zeitschr. 12, 350, 1891; Beibl. 16, 31). Faure's Element ist aus einer porösen Kohle, in deren Hohlraum fein vertheiltes Eisen gepresst ist, Kochsalzlösung und kohlen-saurem Eisen (Faure, Lum. électr. 41, 229, 1891; Beibl. 16, 32) hergestellt.

die Konstanz steht hinter der der gewöhnlichen Bunsen- bzw. Leclanché-Elemente kaum zurück. Ihre elektromotorische Kraft ist um 0,874 Volts grösser, als die der Elemente mit amalgamirtem Zink.

Durch beständiges Erneuern der Flüssigkeit an dem elektronegativen 995 Metall kann man den Strom constanter erhalten, indem dadurch die an jenem auftretenden polarisirenden Gase wenigstens theilweise fortgeschafft werden.

In dieser Weise kann man z. B. durch den Thoncylinder eines einfachen Elementes, in welchem sich ein Kohlenstab in Kohlenstücken befindet, verdünnte Schwefelsäure fliessen lassen¹⁾, so dass sie von oben eintritt und unten direct oder durch einen Heber abfließt. Ebenso kann man bei Chromsäureelementen verfahren²⁾.

In ähnlicher Weise wirkt Durchblasen von Luft durch die Flüssigkeit an der Seite der elektronegativen Erregerplatten, theils durch Bewegung der Flüssigkeit, theils durch directe Oxydation; so z. B. nach Grenet bei den Chromsäureketten³⁾. Den Eintritt von Luft in die Erregerflüssigkeit kann man auch automatisch durch einen in die Schliessung eingefügten elektromagnetischen Motor regeln⁴⁾.

Auch kann man die coaxial an einer horizontalen Axe befestigten Erregerplatten der einzelnen Elemente unten in die Erregerflüssigkeit eintauchen lassen und in Rotation versetzen⁵⁾.

Auch bei den Volta'schen Säulen hat man die Polarisation aufzuheben versucht, einmal durch Anwendung oxydirender Lösungen, dann durch Lüften, indem man die horizontal gelegte Säule ohne Zwischenlappen um ihre Axe rotiren und mit ihrer unteren Hälfte in die Erregerflüssigkeit tauchen liess⁶⁾, oder indem man die Metallplatten mit radialen Rippen versah, welche sich an den Zwischenstoff, Tuchlappen u. dergl. m., anlegten und die Flüssigkeit hindurchfliessen liessen⁷⁾.

¹⁾ Fabre de Lagrange, Compt. rend. 34, 573, 1852. — ²⁾ Chutaux, l. c. p. 847; Baudet, Anzeigen, Beibl. 10, 628, 1886; C. Rammelsberg jr., die Kohlen- und Zinkplatten sind dabei durch Glaswollenleinwand getrennt (Centralbl. f. Elektrot. 8, 770, 1886; Beibl. 11, 270; Carpentier, Compt. rend. 100, 849, 1885; Beibl. 9, 590; auch Ponci, Natura 3, 432, 1879; Beibl. 4, 66 u. A.). — ³⁾ Grenet, Mondes 28, 53, 1872; ähnlich Lewandowski, Centralzeitung für Optik und Mechanik 6, 281, 1885; Beibl. 10, 187. Reiniger, Polyt. Notizbl. 41, 131, 1886; Beibl. 10, 503. — ⁴⁾ Velloni, Polyt. Notizbl. 39, 293, 1884; Beibl. 9, 129. — ⁵⁾ s. u. A. Kühmaier u. Wannick, Ztschr. f. Instrumentenkunde 5, 145, 1885. — ⁶⁾ Mocenigo, Rivista Scient. Industr. 13, 236, 1881; Beibl. 5, 609. — ⁷⁾ Wunderlich-Eisele, Centralbl. f. Elektrotechnik 8, 827, 1886; Beibl. 11, 461.

II. Elemente mit zwei Elektrolyten.

996 Sehr vollständig ist die Vernichtung der Polarisation durch den Wasserstoff mittelst Anwendung zweier Metalle in zwei Flüssigkeiten erreicht worden.

Schon Wach¹⁾ hatte im Jahre 1830 Kupfervitriollösung und Wasser oder Salmiaklösung in die beiden Abtheilungen eines durch eine Thierblase in zwei Hälften getheilten Gefäßes gegossen, in dieselben eine Kupferplatte und eine Zinkplatte gesenkt und beide verbunden. Er studirte indess hierbei nur die Endosmose der Flüssigkeiten und die Niederschläge

Fig. 249.

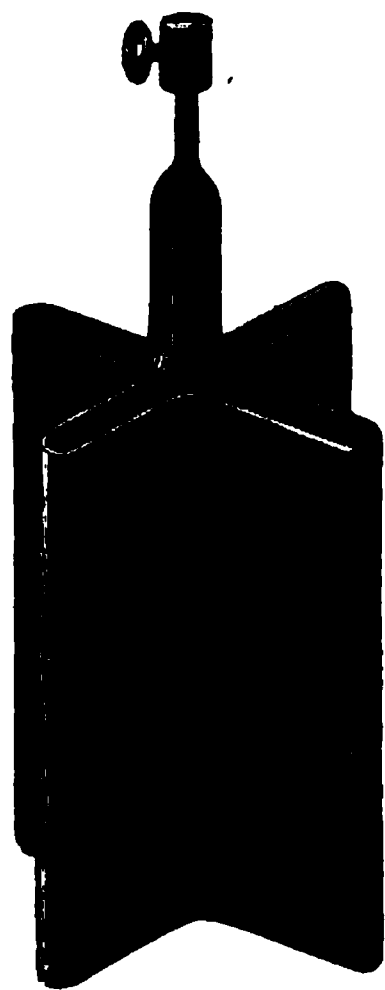
Fig. 250.

der Metalle und erkannte nicht die wahre Bedeutung dieser Zusammenstellung. C. Becquerel²⁾ construirte zuerst Ketten in einem durch Goldschlägerhaut getheilten Glaskasten aus Kupfer in Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und Zink in Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd und beobachtete, dass diese Ketten zuweilen eine Stunde constant blieben. Becquerel giebt dabei ganz entschieden an, dass durch diese Combination die Intensität des secundären Stromes vermindert wird, indem die Niederschläge auf den Elektroden, welche dieselben polarisiren (was er

¹⁾ Wach, Schweigg. Journ. 58, 33, 1830. — ²⁾ C. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 41, 22, 1829; Pogg. Ann. 42, 282.

freilich bei dem damaligen Stande der Kenntniss der Polarisation noch nicht richtig erkennen konnte), durch die passend gewählten Flüssigkeiten aufgelöst werden. Daniell¹⁾ hat nachher eine ganz ähnliche Kette construiert. Seine erste Batterie bestand aus einem Kupfercylinder *AB*, Fig. 249, in den eine unten durch einen Kork *ab* geschlossene Ochsengurgel hineingehängt war. In den Kork war ein Glasrohr *cfg* eingesetzt, welches nach oben hinauf gebogen war. In der Ochsengurgel, welche mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war, hing ein amalgamirter Zinkcylinder *Z*. Durch einen Trichter *h* lief von oben beständig frische

Fig. 251.



Säure in die Gurgel, während die durch die Auflösung des Zinks schwerer gewordene Säure durch das Rohr *cfg* abfloss. Der Kupfercylinder war mit concentrirter Kupfervitriollösung gefüllt. Die Lösung wurde durch Stücke von Kupfervitriol, welche auf dem Siebe *ii* lagen, concentrirt erhalten. *k* und *l* waren Quecksilbernäpfe, in welche die Leitungsdrähte eingelegt wurden.

Die Construction dieser Ketten wurde bald in der Weise geändert, dass man die aus einem dünnen Blech zusammengebogenen Kupfercylinder *K*, Fig. 250, in ein Glas setzte, in dasselbe einen Cylinder von gebranntem, porösen Thon *T*, und dahinein den amalgamirten Zinkcylinder *Z* stellte. Man bedient sich zu letzterem eines starken Bleches oder eines massiven, in der Form Fig. 251 gegossenen Cylinders²⁾, der event. direct aus quecksilberhaltigem Zink gegossen ist (vergl. §. 976). —

Der an den Kupfercylinder gelöthete Blechstreifen *p* trägt eine Schraube *s*, der Zinkcylinder ein Blech mit einem Schlitz *m*, um so leicht den Blechstreifen *m* eines Elementes mit dem Blechstreifen *p* des folgenden zu verbinden. Auch kann man beide Blechstreifen mit Klemmschrauben versehen.

Beim Schliessen der Kette scheidet sich aus der verdünnten Schwefelsäure SO_4 am Zink aus und verbindet sich damit zu Zinksulfat, welches sich löst; am porösen Diaphragma scheidet sich aus der Schwefelsäure Wasserstoff ab. Die Kupfervitriollösung liefert ebendasselbst SO_4 , welches sich mit dem Wasserstoff zu Schwefelsäure verbindet, an der Kupferplatte des Elementes aber metallisches Kupfer, bei nicht zu dichten Strömen in einer cohärenten Schicht. So ändern sich, abgesehen von der Concen-

¹⁾ Daniell, Phil. Trans. 1836, 1, 117; Pogg. Ann. 42, 272. — ²⁾ Lathrop giebt dem Zinkcylinder die Form einer Schraube, von deren oberstem, rinnenförmig ausgehöhltem Gange Quecksilber hinabfließt, um ihn amalgamirt zu erhalten. Centralbl. f. Elektrotechnik 8, 415, 1886; Beibl. 10, 713.

tration der Lösungen, die Verhältnisse an den Metallplatten der Kette nicht wesentlich während des Gebrauches innerhalb einer gewissen Zeit.

Die Kupfervitriollösung in diesen Elementen muss concentrirt erhalten werden, indem man Stücke Kupfervitriol in leinenen Beuteln in die Lösung hineinhängt oder aussen um den Kupfercylinder aufschichtet, welchen man mit Löchern durchbohrt. — Man kann hierzu auch einen mit Kupfervitriolkrystallen und Lösung gefüllten Glaskolben umgekehrt mit seinem geöffneten Halse in die Lösung einsenken ¹⁾).

Die verdünnte Schwefelsäure nimmt man von einem Gehalt von 5 bis 10 Proc. an Schwefelsäurehydrat. Obgleich die Säure erst bei 30 bis 40 Proc. am besten leitet, begnügt man sich mit der geringeren Concentration, sowohl wegen der Heftigkeit, mit welcher die Zinkcylinder durch die concentrirtere Säure angegriffen werden, wenn sie an einer Stelle nicht vollständig amalgamirt sind, als auch, weil sich sonst leicht der gebildete Zinkvitriol in fester Form abscheidet. — Das beim Einsenken gebrauchter und getrockneter amalgamirter Zinkcylinder in verdünnte Schwefelsäure entwickelte Gas ist Kohlensäure, entstanden aus dem durch den Einfluss der Kohlensäure der Luft gebildeten kohlensauren Zinkoxyd ²⁾).

Man kann die verdünnte Schwefelsäure im Daniell'schen Element durch Zinkvitriollösung ersetzen; die elektromotorische Kraft wächst dadurch ein wenig. An dem Diaphragma scheidet sich daraus Zink ab, welches sich mit dem SO_4 aus der Kupferlösung vereint. Kochsalzlösung an Stelle der verdünnten Säure steigert die elektromotorische Kraft im Verhältniss von 100 : 106, Kalilösung sogar von 100 : 138, jedoch ist letztere nicht gut anwendbar, da sich in den Thoncylindern bald unlösliches Kupferoxydhydrat niederschlägt. — Bei allen diesen Lösungen ist auch der Widerstand grösser, als bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure.

998 Die Thoncylinder in diesen Elementen müssen möglichst dünn und locker gebrannt sein, ohne jedoch dabei ihre Festigkeit einzubüssen, damit der Widerstand, welchen die in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten dem Strom entgegenstellen, möglichst gering sei. Je nach der Beschaffenheit der Thoncylinder kann der Widerstand in den Elementen zuweilen auf das Doppelte und Dreifache steigen. Die Cylinder sind nach jedem Gebrauch längere Zeit in Wasser zu setzen, damit nicht die in den Lösungen befindlichen Salze in ihren Poren krystallisiren und sie dadurch zersprengen.

Zuweilen durchwachsen bei anhaltendem Gebrauch die Thoncylinder mit einer dichten Metallvegetation von Kupfer, welche in knollige Anhäufungen an ihrer, dem Kupfer zugekehrten Fläche ausläuft. Die Thonzellen werden hierdurch leicht brüchig, und es bilden sich leicht

¹⁾ Niaudet, Pile élect. p. 92. — ²⁾ Nicklès, Dingl. Journ. 127, 436, 1853.

directe metallische Verbindungen zwischen dem Zink- und Kupfercylinder. — Dieser Niederschlag hat nach F. Place¹⁾ mit den galvanischen Wirkungen der Kette direct nichts zu thun; er entsteht, indem sich die das Zink verunreinigenden Stoffe, Eisen, Blei, Cadmium, Kohle, Kupfer, bei der allmählichen Auflösung des Zinks auf demselben als ein grauer Metallschlamm ablagern. Kommt dieser Schlamm an den Thoncylinder, und ist derselbe mit Kupfervitriollösung getränkt, so scheidet sich aus der letzteren in den mit ihm bedeckten Theilen des Cylinders metallisches Kupfer ab, welches mit dem Schlamm, der Schwefelsäure und der Vitriollösung in den Poren des Cylinders ein kleines Daniell'sches Element bildet, auf dessen Kupferfläche gegen die Kupfervitriollösung im Elemente hin an dem Thoncylinder sich immer mehr Kupfer absetzt. — Man vermeidet die Kupfervegetation, indem man den Zinkcylinder frei in die Mitte des Thoncylinders stellt, so dass der Schlamm nicht an die Seiten des letzteren kommt, sondern auf den Boden fällt, den man mit Wachs tränkt.

Glasiren des Bodens, welches dasselbe bewirkt, ist nicht unbedingt anzurathen, da bei dem hierzu erforderlichen wiederholten Brennen die Thoncylinder leicht zu dicht werden.

Ferner ist es praktisch, die verdünnte Schwefelsäure in den Thoncylinder vor dem Einsenken desselben in die Kupfervitriollösung einzufüllen, damit seine Poren sich ganz mit der Säure durchziehen.

Da bei der Daniell'schen Kette durch den elektrolytischen Process das Volumen der Kupfervitriollösung allmählich zunimmt, wodurch sie zu der das Zink umgebenden Flüssigkeit überfließen kann, lässt Secchi²⁾ den Ueberschuss der ersteren durch einen Heber abfließen.

Die verschiedenen Vorschläge, die Thoncylinder durch Cylinder von Pergament, Packpapier, Leder, Blase, Gyps, mit Schwefelsäure ausgekochtem Ahornholz, Nitrocellulosepapier³⁾, zu ersetzen, sind nur in einzelnen Fällen zur Anwendung gekommen. Am besten eignet sich dazu noch das durch Eintauchen von Papier in concentrirte Schwefelsäure erzeugte, aus reiner Cellulose bestehende vegetabilische Pergament.

Namentlich für Messungen ist von Siemens⁴⁾ eine Abänderung 999 der Daniell'schen Kette, das sogenannte „Pappelement“, angegeben worden, welche sehr lange Zeit hindurch Ströme von ausnehmend constanter Intensität liefert.

In ein Glas *A*, Fig. 252 (a. f. S.), ist ein spiralförmig gewundenes Kupferblech *k*, gelegt, welches oben den verticalen Leitungsdraht *b* trägt.

¹⁾ Place, Pogg. Ann. 100, 590, 1857. — ²⁾ Secchi, Cosmos 15, 446, 1859. — ³⁾ Jedlik, Tagebl. d. Naturforscherversamml. in Wien 1856, S. 56. Fortschr. 1856, S. 465. — ⁴⁾ Siemens u. Halske, Pogg. Ann. 108, 608, 1859. Andere Abänderungen von Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 85, 4, 1853. Castelli, Elektr. Ausstellung in Paris 1881.

Auf dem Bleche steht ein unten etwas erweitertes Glasrohr *c*, auf welches ein dünner Pappiring *e* gelegt ist. Auf letzteren wird ein poröses Diaphragma *f* gebracht, darauf irgend ein lockeres Gewebe *g*, und auf dieses der nicht amalgamirte Zinkcylinder *z* mit seinem Leitungsdraht *h* gesetzt. Das Diaphragma wird aus Papiermasse gefertigt, welche, wie sie aus der Fabrik kommt, stark ausgepresst und sodann mit einem Viertel ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure durchknetet wird, bis sie gleichmässig zähe geworden ist. Nachher wird sie mit der vierfachen Menge Wasser durchgearbeitet, und das überschüssige Wasser unter einer Presse ausgepresst. Man formt die Masse zu Scheiben, welche sich genau zwischen das Glas *A* und die Glasröhre *c* einlegen.

Fig. 252.

Später wurde das Glasrohr *c* dieses Elementes mit einer unten offenen Glocke von porösem Thon versehen, in welcher die Kupferplatte lag.

Das ganze Element wird innen und aussen mit Wasser gefüllt, und dem Wasser beim Zinkcylinder etwas Säure oder Kochsalz zugesetzt. Die Röhre *c* wird mit Kupfervitriolkrystallen gefüllt und bei ihrer Auflösung auch mit solchen gefüllt erhalten. — Der Raum um das Kupferblech *k* erfüllt sich bald mit concentrirter Kupfervitriollösung. Durch den elektrochemischen Process in dem Elemente selbst wird die aus derselben abgeschiedene

Schwefelsäure zu der Abtheilung des Gefässes bei dem Zinkcylinder geführt, so dass ein Ersatz der durch die Bildung des Zinkvitriols verbrauchten Säure nicht nöthig ist. Etwa alle 14 Tage kann man die Flüssigkeit beim Zinkcylinder durch reines Wasser ersetzen, und, ist der Kupfervitriol sehr eisenhaltig, auch die Lösung am Kupferblech. Die etwa bei der Auflösung des Zinkcylinders abgeschiedenen Verunreinigungen desselben können mit dem Gewebe *g* von dem Diaphragma abgehoben werden. Diese Elemente dienen namentlich bei Isolationsmessungen von Kabeln u. s. w.

1000 Aehnlich ist auch die im Jahre 1854 patentirte, aber erst im Jahre 1882 allgemeiner bekannt gemachte „Gravity battery“ von Varley¹⁾ zusammengestellt. Eine rechteckige, in einen rechten Winkel umbogene Bleiplatte, an welche ein Kupferdraht gelöthet war, wurde auf den Boden eines Glases gelegt, mit 1 kg Kupfervitriolkrystallen bedeckt, und dann der obere Theil der Platte über letztere hinübergebogen. Auf

¹⁾ Varley, Journ. Tel. Soc. 10, 452, 1882; Beibl. 6, 390, 1882.

die Platte wurde gepulverter, gebrannter oder ungebrannter Thon, eine Schicht von Sägespänen gebracht, das Glas mit gesättigter Zinkvitriollösung gefüllt, und etwa 5 bis 6 cm über der Bleiplatte ein gegossenes, flach pyramidenförmiges Zinkstück mit der Spitze nach unten eingesenkt.

Ganz ähnlich ist auch die Kette von Minotto¹⁾ construiert. Auf eine auf den Boden eines Glases gelegte Kupferscheibe, die durch einen angelötheten, mit Guttapercha umgebenen Draht mit der äusseren Leitung in Verbindung steht, wird eine Schicht pulverisirten Kupfervitriols und darauf eine Schicht feinen Sandes (vielleicht zweckmässig nach Auflegen eines Blattes Pergamentpapier) geschüttet. Auf letzterer steht der mit einem Leitungsdraht versehene Zinkcylinder. Das Glas wird vorsichtig mit Wasser gefüllt, welches den Kupfervitriol allmählich auflöst²⁾.

Bedeckt man zur Vermeidung der Diffusion die Kupferplatte mit Thierkohle, so bildet sich bald eine schlecht leitende harte Masse³⁾.

Bei einer Reihe anderer, nach dem Principe des Becquerel- 1001 Daniell'schen Elementes zusammengesetzter Ketten ist das poröse Diaphragma ganz beseitigt worden; so zuerst bei den Ketten von Varley, Callaud und von Meidinger.

Varley legt eine mit einem Leitungsdraht verbundene Platte oder flache Spirale von Kupfer auf den Boden des Glases, giesst darüber Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 , 8 Vol. Wasser), und darauf mittelst eines Trichters mit einem unten zu einer flachen Scheibe erweiterten Rohre verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 16 Vol. Wasser), in welche ein amalgamirter Zinkstab oder Conus gesenkt wird. Die stärkere Säure ist mit Indigo oder Lackmus gefärbt, um die Differenz zu sehen. Mittelst eines Glas- oder Messingrohres werden Kupfervitriolkrystalle in die stärkere Säure am Boden eingeführt.

Die Kette Callaud besteht im Wesentlichen aus einem etwa 15 cm hohen, 11 cm weiten Glaszylinder, auf dessen Boden ein 24 mm hoher

¹⁾ Minotto, s. Schwarz in Dingl. J. 171, 235, 1864; auch Colla, Mondes 4, 550, 727; auch Abänderungen von Secchi, Mondes 5, 516; Dingl. J. 185, 113, 1867. — ²⁾ Aehnlich Callaud, Ann. Electr. 1, 46, 1858 und d'Amico; vergl. Brix' Zeitschr. 14, 219, 1867. — Mauri (Nuovo Studio sulle pile elettriche. Tipogr. Bernardoni di S. Rebecchini. Milano 1881, 146 p.) bildet eine Kette aus einem \perp förmigen Kohlenstab, dessen verticaler Theil von einem Glasrohre umgeben ist, dessen horizontaler aber auf dem Boden eines Glases steht und mit Graphitpulver bedeckt ist, worauf Schwefelpulver, darauf ein Papierblatt und eine Schicht von Blende geschichtet ist. An dem Rande des Glases hängt ein Zinkcylinder. Das Glas ist mit Kochsalz-, die Glasröhre um den Kohlenstab mit Kupfervitriollösung gefüllt. Das auf der Kohle abgeschiedene Kupfer verbindet sich mit dem Schwefel zu Schwefelkupfer. Der Kupfervitriol diffundirt nur langsam zum Zink. — Auch füllt er das Schwefelpulver in einen Thoncylinder, in welchem ein Kohlenstab in Kupfervitriollösung steht, und der in einem Glase mit Kochsalzlösung vom Zinkcylinder umgeben ist. Da das gebildete Schwefelkupfer elektronegativer als Kupfer ist, ist die elektromotorische Kraft etwa 1,2 von der des Daniell's (1,4 V.). — ³⁾ d'Arsonval, Compt. rend. 91, 284, 1880; Beibl. 4, 897.

und 40 mm weiter, aus einem Kupferblech gebogener Kupfercylinder ruht, von dem aus ein mit Guttapercha bekleideter Kupferdraht nach aussen führt. Oben hängt an dem Rande des Glases an einigen Haken von Kupfer oder Zink ein Zinkcylinder von 4,5 cm Höhe und 9 cm Durchmesser, welcher ebenfalls einen Leitungsdraht trägt. Auf dem Boden des Glases befinden sich Krystalle und concentrirte Lösung von Kupfervitriol, darüber Zinkvitriollösung ($\frac{1}{10}$). Am besten füllt man erst das Glas mit der Zinklösung und lässt dann durch ein Kautschukrohr, welches bis auf den Boden des Gefässes geht, die schwerere Kupferlösung hineinfließen. — Die Dimensionen der Kette können selbstverständlich sehr abgeändert werden. Man kann z. B., um sie lange brauchbar zu erhalten, 46 cm hohe und 6 bis 10 cm weite Glas-cylinder u. dergl. m. verwenden¹⁾. Man kann auch den Kupfercylinder durch ein horizontales Kupferblech oder einen in eine ebene Spirale gewundenen Kupferdraht oder einen Bleicylinder ersetzen, welcher sich bald mit Kupfer überzieht. Statt des Zinkcylinders werden auch gegossene horizontale Zinkringe mit radialen Querstäben benutzt u. s. f.

- 1002 Das Element von Meidinger²⁾ ist folgendermaassen zusammengesetzt. In ein Glas *A*, Fig. 253, welches sich bei *b* ein wenig verengt,

Fig. 253.

Fig. 254.

ist ein Zinkring *Z* eingesetzt, der als Leitung ein schmales Kupferblech *c* trägt, welches bei *k* zu einer engen Röhre umgebogen ist, um den Leitungsdraht aufzunehmen. In das Glas *A* ist ein kleineres, *d*, eingekittet, in welchem sich das Kupferblech *e* befindet, dessen Leitungsdraht *f* mit einer Glasröhre oder einer Guttaperchahülle *g* umgeben ist. Das Glas

¹⁾ Helmholtz, Wied. Ann. 5, 467, 1878. — ²⁾ Meidinger, Pogg. Ann. 108, 602, 1859.

A ist durch eine Holzplatte geschlossen, durch die eine, unten bis auf eine kleine Oeffnung zugeblasene Glasröhre *h* bis in das Glas *d* hineinhängt. Das Glas *A* wird nahe bis zum oberen Rande des Zinkringes mit verdünnter Lösung von Bittersalz, die Glasröhre *g* mit Kupfervitriolkrystallen gefüllt. Letztere lösen sich auf, und die schwerere Lösung sammelt sich an dem Kupferblech im Glase *d* an. Eine Diffusion des Kupfervitriols in die das Zinkblech umgebenden Theile der Lösung findet nur sehr langsam statt. — Die Bittersalzlösung ist der der schwefelsauren Alkalien vorzuziehen, weil sich bei der Anwendung der letzteren schwerer lösliche Doppelsalze am Zinkblech bilden. Auch bei verdünnter Schwefelsäure würde die geringste Diffusion des Kupfersalzes bis zum Zinkcylinder einen Kupferniederschlag auf demselben und somit seine rasche Lösung bewirken. — Der Widerstand dieser Elemente ist bedeutend. Indess ist auch bei ihnen die Intensität der Ströme sehr constant. — Nur beim Transport muss man sich vor der Mischung ihrer Flüssigkeiten hüten.

Neuerdings wird der Glastrichter *h* in diesen Elementen sehr zweckmässig durch einen mit Kupfervitriolkrystallen und Wasser gefüllten, mit seinem Halse nach unten durch den Deckel des Glases bis in das Glas *e* gesenkten Glaskolben ersetzt, der sich mit seinem Rande auf den Glascylinder auflegt und unten zu einer engen Oeffnung zusammengezogen oder daselbst durch einen von einer Glasröhre durchsetzten, paraffinirten Kautschukstöpsel geschlossen ist¹⁾, Fig. 254.

Die allmähliche Diffusion des Kupfervitriols bis in die höheren Theile 1003 des Glascylinders und bis zum Zinkcylinder, wodurch auf letzterem Kupfer niedergeschlagen wird und er sich in Folge der dadurch auf ihm entstehenden localen Ströme schnell auflöst, hat man auch noch in anderer Weise zu vermeiden gesucht, indem man in einiger Entfernung über der unteren Kupferplatte eine zweite, mit ihr verbundene Kupferplatte anbrachte, auf der sich dann, wenn die Kupferlösung bis zu ihr vorgeedrungen ist, das in ihr enthaltene Kupfer niederschlägt. Besser kann man ein Stück Zink bis etwa in die Mitte zwischen der Kupferplatte unten und dem Zink oben an einem Faden in die Kette hineinhängen. Gelangt die Kupferlösung bis zur Höhe des Zinks, so fällt darauf ihr Kupfer aus²⁾.

Einige andere Formen der Becquerel-Daniell'schen Kette sind 1004 noch die folgenden:

¹⁾ R. Houdin, Mondes 11, 184, 1866; Dingl. J. 217, 382, 1876; vergleiche auch Koosen, Pogg. Ann. Jubelbd. S. 247, 1874. Die Fig. 254 nach der Construction von Kayser und Schmidt. — v. Rysselberghe schliesst das untere Gefäss mit der Kupferlösung durch eine Membran, durch die in der Mitte eine Kupferröhre zum Nachfüllen des Kupfervitriols geht. (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 5, 73, 1885; Beibl. 9, 434.) — ²⁾ James Moser, Deutsches Patent Nr. 1725, 22. Februar 1879. Polyt. Notizblatt 34, 257; Beibl. 4, 67.

Die Kette von Bottomley¹⁾, Fig. 255, besteht aus flachen Holzkästen mit etwas schrägen Wänden von etwa 53 cm im Quadrat Grundfläche und 9,5 cm Tiefe, welche innen mit galvanisch verkupferten Bleiplatten belegt sind. bzw. in denen auf der Unterseite gut lackierte

Fig. 255.

Kupferplatten liegen. An den Ecken ruhen darauf kleine Holzklötzchen von 4 cm Höhe, auf welche rostförmige, unten mit Pergamentpapier bekleidete Zinkplatten gelegt sind. Das Pergamentpapier ist an den Rändern aufgebogen. In dasselbe wird Zinkvitriollösung gegossen, ausserhalb desselben werden Kupfervitriolkrystalle aufgeschichtet. An einer Stelle ist die Bleibedeckung über den Rand des Kastens gebogen und an dem Boden desselben an ein Zinnplättchen gelöthet. Werden mehrere derartige Elemente auf einander gestellt, so drückt sich das

Fig. 256.

Zinnplättchen des oberen auf die Zinkplatte des unteren Elementes und vermittelt so die Leitung. Die Kette soll niemals offen bleiben, damit die Kupferlösung nicht zum Zink gelangt²⁾.

In einer anderen Batterie theilt Varley³⁾ einen Kasten, Fig. 256, durch zwei vom Deckel und Boden in denselben hineinragende, wasserdichte Scheidewände *a* und *b*, bringt bei *k* die Kupfer-, bei *z* die Zinkplatte an, umgibt die erstere mit Kupfervitriolkrystallen und füllt das Ganze mit Wasser⁴⁾.

¹⁾ Bottomley, *Scient. Americ.*, Juni 1872, p. 364; *Dingl. J.* 203, 304, 1872; auch *Proc. Roy. Soc.* 37, 173, 1884; *Beibl.* 9, 47. — ²⁾ Eine andere Kette zu therapeutischen Zwecken von Morin (*Compt. rend.* 74, 1560, 1872). Ein Kupfercylinder wird durch ein Papierdiaphragma von einem Zinkcylinder getrennt; der erstere ist mit grobem Sand, der letztere mit Schwefelblumen umgeben; das Ganze wird in Kupfervitriollösung getaucht. — ³⁾ Varley, *Quarterly J. of Science*, New Ser. 1, 122, 1871; ähnlich Lacroix, *Lum. élect.* 25, 196, 1887; *Beibl.* 11, 724.

⁴⁾ Abänderungen von Meidinger selbst *Dingl. J.* 219, 63, 1876; *Candido*, *Mondes* 13, 681, 1887; *Dingl. J.* 185, 86, 1867; *Krüger*, *Brix' Zeitschr.* 13, 23, 1867; *Rollet*: das Elementenglas ist weiter seitlich tubulirt und daselbst durch einen Kautschukschlauch mit einem cylindrischen Gefäss voll Kupfervitriolkrystallen verbunden (Originalmittheilung). *Pincus*: eine durchbohrte Zinkplatte liegt horizontal in einigem Abstände über einer ebenfalls durchbohrten Kupferscheibe. Ein trichterförmiges Gefäss geht durch die Scheibe bis

Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes ist etwa 1005 1,2 Volts, ändert sich aber nach der Zusammenstellung s. §. 927 u. figde.

In der Grove'schen ¹⁾ Kette tritt an Stelle des Kupfers des Daniell'- 1006 schen Elementes Platin, an Stelle der Kupfervitriollösung Salpetersäure. Der an der Platinplatte frei werdende Wasserstoff oxydirt sich zu Wasser und reducirt dadurch die Salpetersäure zu Untersalpetersäure, bezw. niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs, welche sich in der Salpetersäure auflösen oder in Gasform entweichen. Indess ist die Pola-

Fig. 257.

Fig. 258.

risation auch hier, wenn auch fast, so doch nicht ganz vollständig aufgehoben. — Die erste dieser Ketten war aus einem unten zugekitteten Kopf einer Thonpfeife gebildet, welcher mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war und eine amalgamirte Zinkplatte von 1,8 cm Höhe enthielt.

auf den Boden, wie beim Meidinger'schen Element, und ein Heber zum Ablassen der schwereren Flüssigkeit bis auf den Boden (Brix' Zeitschr. 14, 218, 1867). — W. Thomson: ganz ähnlich, nur hat die Zinkscheibe die Form eines Rostes (Phil. Mag. [4] 41, 538, 1871). — Grove ersetzt die Kupfer- und Zinkbleche des Elementes durch Eisenbleche. Die elektromotorische Kraft ist nur 0,46 von der des Daniell'schen Elementes (Phil. Mag. 13, 43, 1838). — Spencer verwendet statt der Kupferbleche gerippte Cylinder von Tabaksblei, welche sich bald mit Kupfer überziehen (Ann. of Electr. 3, 591; Pogg. Ann. 51, 374, 1840). — Dancer nimmt gerippte Kupfercylinder (Mech. Mag. 40, 215). — Strache verwendet verdünnte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und concentrirte Kochsalzlösung (Dingl. J. 160, 118, 1861), Eisenrohr auf die Hälfte verdünnte Kupfervitriollösung und Lösung von Weinstein mit Weinsteinpulver; der Widerstand ist bedeutender (Pogg. Ann. 78, 65, 1879). — Prinz, später Kaiser Napoleon setzt die Kette aus zwei Kupferblechen in verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure zusammen (Institut 1843, p. 190; Dove's Repert. 8, 115 f.).

¹⁾ Grove, Compt. rend. 8, 567; Phil. Mag. [3] 15, 287, 1839; Pogg. Ann. 48, 300; Pogg. Ann. 49, 511.

Derselbe stand in einem mit Salpetersäure gefüllten Glase, in welchem sich ein Platinblech befand. Grove ordnete dann diese Elemente nach der Art der Wollaston'schen Ketten an. Er umgab einen mit Salpetersäure gefüllten, parallelepipedischen Trog *t*, Fig. 257 (a. v. S.), von Thon in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gefäß *A* von Glas oder Steingut mit einer gebogenen und amalgamirten Zinkplatte *Z*, und senkte in den Thontrog eine Platinplatte *K* ein. — Statt, wie in der Figur, die Zinkplatten um den Boden des Thontroges herumzubiegen, biegt man sie viel zweckmässiger um die verticale Seite desselben, so dass ihr horizontaler Querschnitt die Gestalt eines liegenden \sqsubset annimmt. Die Verbindung mehrerer solcher Elemente zur Säule ist aus Fig. 258 (a. v. S.) zu ersehen.

1007 Diese Construction hat den Uebelstand, dass die parallelepipedischen Thontroge leicht zerbrechen. Ferner enthalten sie sehr wenig Salpetersäure, so dass dieselbe bald mit Untersalpetersäure gesättigt ist und sich dabei stark erwärmt. Sie stösst dann höchst belästigende Dämpfe aus. Dieser

Fig. 259.

Uebelstand wird vermieden, wenn man, wie in Fig. 259, die Thonzellen cylindrisch formt, sie mit einem Cylinder von amalgamirtem Zinkblech umgiebt, und in das Innere derselben ein cylindrisches Platinblech, oder besser zwei in Kreuzform durch einander geschobene Platinbleche¹⁾, oder noch besser nach Poggen-
dorff²⁾ ein S-förmiges Platinblech, Fig. 260,

Fig. 260.

einsetzt. Das Platinblech ist oberhalb in einen auf dem Thoncylinder aufliegenden, in der Mitte aufgeschlitzten Deckel von Porcellan eingekittet und oben mit einem Kupferblech verlöthet. — Die Verkittung geschieht am besten durch geschmolzenen Schwefel, da Siegellack u. dergl. von Salpetersäure angegriffen wird. An den Zinkcylinder und das Kupferblech sind kupferne Klemmschrauben geschraubt, vermittlest deren man eine Reihe Grove'scher Elemente durch Drähte beliebig neben einander oder zur Säule verbinden kann.

¹⁾ Gräuel, Pogg. Ann. 51, 381, 1840. — ²⁾ Poggen-
dorff, Pogg. Ann. 34, 423, 1841.

Poggendorff¹⁾ durchbohrt den Deckel nur mit einem kleinen Loch in der Mitte. Durch dasselbe geht gerade ein dicker Platindraht hindurch, der oberhalb in eine kupferne Klemmschraube eingeschraubt, unterhalb durch eine Gegenmutter von dickem Platinblech festgehalten ist. Am unteren Ende ist der Platindraht aufgeschlitzt und an zwei C-förmige Platinbleche festgenietet, die mit ihren convexen Seiten einander berühren.

Den Deckel könnte man auch aus Serpentin²⁾ formen, welcher aber allmählich von der Säure angefressen wird, oder aus Zeiodelit, einem zusammengeschmolzenen Gemenge von 20 bis 30 Thln. Stangenschwefel und 24 Thln. Glas oder Bimssteinpulver³⁾.

Die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette ist etwa 1,6 bis 1008 1,7 Volts. Bei Messungen der Intensität der Ströme unter Einschaltung grosser Widerstände fand Fromme⁴⁾, dass die elektromotorische Kraft bei schwachen Strömen mit abnehmender Concentration der Salpetersäure (von 96 bis 55 und bis 20 Proc. HNO_3) allmählich abnimmt (im Verhältniss von 399,3 : 360 : 336,2).

Bei wachsender Concentration der Schwefelsäure nimmt sowohl bei Elektroden von amalgamirtem und nicht amalgamirtem Zink wie von Eisen die elektromotorische Kraft bis zu einem Maximum für die Concentration 25 bis 35 Proc. zu, dann wieder schneller ab, als sie zugenommen hatte. Bei Eisenelektroden liegt das Maximum bei höheren Concentrationen. Bei den gewöhnlich benutzten Concentrationen ändert sich die Kraft höchstens um 2 Proc.

Das theure Platin ist in Callan's Batterie⁵⁾ durch platinirte 1009 Bleiplatten ersetzt worden, die man, statt in reine Salpetersäure, in ein Gemenge von 2 Gewthln. concentrirter Salpetersäure, 4 Gewthln. Schwefelsäurehydrat und 2 Gewthln. concentrirter Salpeterlösung (welche letztere nach Poggendorff überflüssig ist) einsenkt. Auf den von Platin entblösten Stellen der Oberfläche der Bleiplatten bildet sich eine unlösliche Schicht von schwefelsaurem Bleioxyd und schützt sie so

¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 134, 478, 1868. — ²⁾ Böttger, Zeitschr. des phys. Vereins zu Frankfurt 1862 bis 1863; auch Poggendorff, Pogg. Ann. 122, 496, 1864. — ³⁾ Morse, Archives de l'Él. 3, 651, 1843. Der Vorschlag Morse's, statt eines, zwei in einander gestellte poröse Thoncylinder, deren Zwischenraum mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, anzuwenden, um die Mischung der Flüssigkeiten zu vermeiden, ist wegen des dadurch eingeführten grösseren Widerstandes und der grösseren Complicirtheit der Ketten unpraktisch. Aehnlich Przibram, Scholz und Wenzel, die in den Zwischenraum verdünnte Schwefelsäure bringen (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 5, 109, 1885; Beibl. 9, 182) und O. Behrend, der den Zwischenraum mit Sand, Asbest und dergleichen mehr füllt, von welchen die diffundirenden Flüssigkeiten nach unten abfliessen (Centralbl. f. Elektrotechn. 9, 497, 1887; Beibl. 11, 723). — ⁴⁾ Fromme, Wied. Ann. 8, 326, 1879. — ⁵⁾ Callan, Phil. Mag. 31, 81, 1847; Pogg. Ann. 72, 495.

vor der Auflösung. Die Salpeterlösung bewirkt nur, dass die Leitfähigkeit der sehr concentrirten Säuren etwas verbessert wird. — Der Strom ist bei diesen Elementen sehr constant, die elektromotorische Kraft nach Poggendorff¹⁾ gleich der der Grove'schen Kette.

1010 Cooper²⁾ ersetzte zuerst das Platin durch Kohle oder Graphit, Schönbein³⁾ durch Gaskohle von den Wänden der Steinkohlengas-Retorten. Indess ist erst in den Bunsen'schen Ketten⁴⁾ diese Einrichtung allgemein zur Anwendung gekommen. Zu der ersten dieser Ketten bediente man sich hohler, unten geschlossener Cylinder von Kohle. Die Cylinder werden dargestellt, indem man ein Gemisch von 2 Thln. Backkohlen und 1 Thl. Coaks in Eisenblechformen glüht. Die gebrannten Cylinder werden wiederholt mit einer concentrirten Zuckerlösung oder mit Steinkohlentheer getränkt und in den Formen zum Weissglühen erhitzt⁵⁾. Die Cylinder wurden innen mit Sand gefüllt, und dieser mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet. Sie wurden auch wohl noch von aussen mit Salpetersäure befeuchtet und sodann in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glase in einen Zinkcylinder gesetzt, von dem sie durch Glasstäbe oder eingesetzte Glasknöpfe getrennt erhalten wurden. Um die Kohle wurde ein Kupferring gelegt, an den die Leitungsdrähte gelöthet sind. Die so vorgerichteten Elemente werden noch gelegentlich bei den in der medicinischen Praxis angewendeten Inductionsapparaten gebraucht; sie sind aber nicht ganz constant, da sich die in der Kohle befindliche Salpetersäure bald mit der umgebenden verdünnten Schwefelsäure austauscht.

Viel besser ist die spätere Construction Bunsen's⁶⁾. Die Cylinder von Kohle werden unten geöffnet, zum Entweichen des an ihnen sich ablagernden salpetrigsauren und Stickoxydgases von aussen nach innen mit schräg nach unten gehenden Löchern durchbohrt und am oberen Rande mit Wachs getränkt. Sie werden in ein mit Salpetersäure gefülltes Glas gestellt, dahinein ein mit verdünnter Schwefelsäure gefüllter Cylinder von porösem Thon und in diesen ein amalgamirter Cylinder von Zinkblech oder ein gegossener massiver und amalgamirter Zinkcylinder. An die Zinkcylinder sind Bleche mit einem Einschnitt am Ende gelöthet, und um die Kohlencylinder mittelst einer seitlichen Schraube kupferne Ringe fest herumgelegt, welche Blechstreifen mit Schrauben tragen⁷⁾. Man kann eine Reihe solcher Elemente zur Säule verbinden. — Nach langem Gebrauch kann man die Kohlencylinder

¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 72, 495, 1847. — ²⁾ Cooper, Phil. Mag. 16, 35, 1840. — ³⁾ Schönbein, Pogg. Ann. 49, 589, 1840. — ⁴⁾ Bunsen, Pogg. Ann. 54, 417; 55, 265, 1842. — ⁵⁾ Reiset, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 8, 35, 1843. — ⁶⁾ Casselmann, Ueber die Kohlenzinkkette, Marburg 1844. — ⁷⁾ Man kann hierbei auch die Kohlencylinder oben mit Gusseisen umgiessen (§. 979) oder sie mit Wachs tränken und galvanoplastisch verkupfern, um eine innigere Verbindung mit der übrigen Leitung herzustellen. Vergl. Worlée, Dingl. J. 160, 156, 1861.

mit Wasser und Sodalösung, dann nochmals mit Wasser auskochen und so reinigen ¹⁾).

Sehr bequem lassen sich die Kohlenelemente nach einer von Siemens und Halske angegebenen Construction, Fig. 261, zur Säule verbinden: Um die Kohlencylinder ist ein einerseits aufgeschnittener Bleiring und um diesen ein Kupferring gelegt, der gegen ersteren durch eine Schraube angedrückt wird. Der Kupferring trägt an dem Blechstreifen die Klemmschraube *f*. In den kreuzförmigen Zinkcylinder ist oben

Fig. 261.

ein Kupferdraht *s* eingelöthet oder eingegossen, über welchen die am Kupferring des folgenden Elementes befestigte Klemmschraube geschoben wird.

Die in die Kohlencylinder eindringende Salpetersäure zieht sich leicht durch Capillarität bis zu den Kupfer- oder Bleiringen hinauf und bedeckt sie dadurch mit einer schlecht leitenden Schicht von salpetersaurem Salz. — Tränken der oberen Theile der Kohlencylinder mit Wachs u. dgl. m. verhindert diesen Uebelstand nicht auf die Dauer. — Es ist deshalb vortheilhaft, an eine Stelle im Inneren der Ringe ein

Streifen Platinblech anzulöthen, welches die metallische Berührung mit dem Kohlencylinder herstellt ²⁾).

In neueren Elementen von Stöhrer, Fig. 261, sind die Kupferringe ein- für allemal fest an die Kohlencylinder gekittet und zum Schutz gegen den Angriff durch die Säure innen stark gefirnisst, da sie nicht als Leiter dienen sollen. Die Kupferringe haben seitlich eine Ausbiegung *a*, welche die Schraube *r* trägt. Die Zinkcylinder tragen dagegen Drähte, welche in einer zwei Millimeter dicken Kupferplatte *p*

¹⁾ Vergleiche Osann, Dingl. J. 178, 164, 1865. — ²⁾ G. Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., 1, 443, 1870; von Girouard (Mondes 37, 272, 1875) wiederholt angegeben.

endigen. Diese kann leicht gereinigt werden, und man kann so durch Einschieben der Platte p' des zweiten Elementes in die Ausbiegung a des Ringes des ersten und Anziehen der Schraube r die Leitung sicher und mit grosser Schnelligkeit herstellen. Indess werden die Ausbiegungen

Fig. 262.

durch die Einwirkung der Säuredämpfe leicht brüchig.

Eine sehr zweckmässige Verbindung der Bunsen'schen Elemente zur Säule ist

Fig. 263.

von v. Babo angegeben worden. An die Zinkcylinder ist ein dicker Draht d , Fig. 263, angelöthet, welcher an seinem freien Ende ein nach der

Krümmung der Kohlencylinder gebogenes, etwa 1 mm starkes (zweckmässig auf der Innenseite platinirtes) Kupferblech b von 2 bis 3 cm Breite und 1 bis 2 cm Höhe trägt. Das Blech an jedem Zinkcylinder wird von aussen gegen den Rand des Kohlencylinders des folgenden Elementes gegengelegt und durch eine mit einem Schlitz zum Durchlassen des Drahtes versehene Klemmschraube k von starkem Kupferblech gegen den Kohlencylinder gegengedrückt. Man kann vermittelst dieser Methode sehr schnell eine sichere Verbindung zwischen den einzelnen Elementen herstellen und dieselbe wieder lösen.

1012 Bei den Elementen von Deleuil¹⁾ bedient man sich der an den Wänden der Gasretorten abgelagerten, sehr harten und nur sehr wenig porösen Gaskohle. Es werden daraus parallelepipedische Stücke geschnitten und in das Innere der mit Salpetersäure gefüllten Thoncylinder gesetzt, welche von aussen mit Zinkcylindern umgeben sind. Die Ver-

¹⁾ Deleuil, Compt. rend. 28, 672, 1849.

bindung der Kohlen mit der übrigen Leitung geschieht ähnlich, wie bei den Bunsen'schen Elementen, durch herumgelegte Kupferreifen. — Bei grösseren Säulen (zur Erzeugung des Kohlenlichtes u. s. f.) sind auch nur in die Kohlen oberhalb kegelförmige Vertiefungen eingebohrt. In diese werden kupferne Kegel eingepresst, die auf das Ende eines mit dem Zinkcylinder des folgenden Elementes verlötheten Blechstreifens aufgesetzt sind ¹⁾.

Um die Ausbreitung der lästigen Dämpfe beim Gebrauche der Grove'schen oder Bunsen'schen Säule zu vermeiden, versieht Beetz ²⁾ sechs auf einem Brett im Kreise herum aufgestellte Elemente mit Quecksilbernäpfchen und bedeckt das Ganze mit einem Glasmantel, der mit einem Holzdeckel mit zwei concentrischen Reihen von je sechs Löchern versehen ist, durch welche die Quecksilbernäpfe hindurchragen. Zum Heben des Apparates dient ein in der Mitte angebrachter eiserner Stab um den herum in einem ringförmigen Blechgefäss gebrannter Kalk aufgeschüttet ist. Die Verbindung der Quecksilbernäpfe der einzelnen Elemente geschieht in der einen oder anderen Weise durch pachytropische Vorrichtungen, bestehend aus Holzringen mit eingelegten Kupferdrähten.

Zur Verhütung der Oxydation der Enden der Leitungsdrähte und Klemmschrauben können dieselben mit der aus kaukasischem Petroleum dargestellten Oleonaphta eingerieben werden. Der Widerstand vermehrt sich dadurch nur unmerklich. Andere Mineralöle (Vaselin) wirken ähnlich ³⁾.

Die elektromotorische Kraft der Kohlenelemente ist nach Fromme ¹⁰¹⁴ (l. c., §. 1008) bei Einschaltung grosser Widerstände bis zu einem Gehalt von 55 Proc. HNO_3 nahe die gleiche wie die der Grove'schen, dann bleibt sie aber bei weiterer Verdünnung bis zu 20 Proc. ziemlich constant. Bei kleineren Widerständen ist sie grösser als die des Grove'schen Elementes. Der Widerstand ist je nach der Grösse und Beschaffenheit der Kohlen verschieden, jedoch meist etwas grösser als der jener Kette ⁴⁾.

In der Bunsen'schen und Grove'schen Kette muss man concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,31 bis 1,38 verwenden,

¹⁾ Abänderungen der Kohlenketten von Faure (Niaudet, Pile électrique, Paris 1880, p. 171). Saschinoff, Kette zum Umkehren, um sie ausser Thätigkeit zu setzen (Carl's Rep. 6, 171, 1870). Mauri, Cylinder aus gleichen Theilen Schwefel und Graphit (Elektr. Zeitschr. 2, 510, 1881; Beibl. 6, 248), Silliman, aus Graphit und Thon (Silliman's J. 44, 180, 1843; Pogg. Ann. 6, 405, 1843). d'Almeida, Säule in Kasten, welche durch Guttaperchaplatten in Abtheilungen getheilt sind, ähnlich dem Cruikshank'schen Trogapparat (Compt. rend. 71, 774, 1870), ähnlich Gawalowski (Pogg. Ann. 153, 626, 1874). Delaurier, mehrere oben unter einander verbundene Kohlenstäbe neben einander zur Vergrösserung der Oberfläche und Verminderung der Polarisation (Pariser Ausstellung 1881); ähnlich d'Arsonval (Lumière électr. 3, 136). — ²⁾ Beetz, Carl's Rep. 6, 272, 1870; Dingl. J. 198, 488, 1870. — ³⁾ Beilstein u. Jawein, Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 789, 1880. — ⁴⁾ Vergleiche auch Müller, Fortschritte, S. 255 u. fgd.

um die hohe elektromotorische Kraft zu erhalten. Dann wird die Säure durch den entwickelten Wasserstoff zu Untersalpetersäure reducirt, also von 2 Mol. HNO_3 nur 1 Atom Sauerstoff verwerthet. Sinkt die Concentration der Säure durch das gebildete Wasser und könnte man die Säure noch vom specifischen Gewicht 1,16 benutzen, so könnte von 2 Mol. HNO_3 unter Reduction zu 2 NO die dreifache Sauerstoffmenge nutzbar gemacht werden; indess tritt schon bei dem Sinken des specifischen Gewichtes unter 1,26, wo die Säure 32 Proc. N_2O_5 enthält, eine Polarisation bei etwas dichten Strömen ein und die elektromotorische Kraft sinkt. Daher kann man von den 45 Proc. N_2O_5 in der Säure vom specifischen Gewicht 1,31 nur etwa 13 verwerthen. Setzt man aber der Salpetersäure concentrirte Schwefelsäure zu, so bleibt sie dadurch concentrirt und lässt sich viel weiter ausnutzen. — Auch ein Zusatz von Kupfervitriol zu einem Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure und 4 Thln. Wasser bis zur Sättigung gestattet eine weitere Ausnutzung bei wenig dichten Strömen, da bei einer elektromotorischen Kraft gleich der der gewöhnlichen Bunsen'schen Kette das gebildete Kupfer sich sogleich unter Stickoxydbildung wieder auflöst; bei dichteren Strömen scheidet sich aber Kupfer ab, welches sich erst beim Oeffnen der Kette löst. Dann wirkt die Kette wie ein Becquerel-Daniell'sches Element¹⁾.

Leitet man Luft durch die Salpetersäure, so lässt sich ebenfalls der Verlust an Untersalpetersäure vermeiden.

- 1015 Die Grove'sche und Bunsen'sche Kette haben vor der Becquerel-Daniell'schen nicht nur den grossen Vorzug, dass ihre elektromotorische Kraft 1,8 mal so gross, sondern auch, dass ihr Widerstand bei gleichen Dimensionen etwa zweimal so klein ist, als der der letzteren. Ausserdem enthält die concentrirte Kupfervitriollösung der Daniell'schen Kette im gleichen Volumen nur $15,4 / 156 = 1/10$ so viel verwendbaren Sauerstoff, der sich mit dem an der Grenze der Lösungen auftretenden Wasserstoff verbinden kann, als die Salpetersäure der Grove'schen Elemente. Bei grosser Stromintensität und längerer Wirkungsdauer, wo sich sehr viel Wasserstoff abscheidet, bewahrt daher die Grove'sche Kette viel eher ihre elektromotorische Kraft, als die Daniell'sche²⁾.

- 1016 Endlich hat man das Platin der Grove'schen Kette nach dem Vorgange von Hawkins³⁾ in den sogenannten Eisenelementen durch Eisen ersetzt, welches sich nach den später zu erwähnenden Erfahrungen durch Bildung einer in concentrirter Salpetersäure unlöslichen Oxydoxyschicht stark elektronegativ verhält und sich in derselben nicht löst, passiv ist.

¹⁾ d'Arsonval, *Lumière électrique* 3, 136, 196, 234, 264, 412; 4, 121, 1881. — ²⁾ Poggendorff, *Pogg. Ann.* 57, 101, 1842. — ³⁾ Hawkins, *Phil. Mag.* 16, 115, 1840.

Man bedient sich nach Schönbein gusseiserner Cylinder, in die man Thoncylinder hineinsetzt, welche mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt sind und die Zinkcylinder enthalten. Der Zwischenraum zwischen dem Thoncylinder und Eisencylinder wird mit Salpetersäure gefüllt, der man ein Drittel an Schwefelsäurehydrat zusetzt, um sie concentrirt zu erhalten, wenn darin durch die Oxydation des polarisirenden Wasserstoffs Wasser erzeugt wird. — Man kann auch den Zinkcylinder aussen um den Thoncylinder herumsetzen, und Eisencylinder von der Form der massiven Zinkcylinder der Daniell'schen und Bunsen'schen Kette, Fig. 233, in den Thoncylinder setzen.

Die elektromotorische Kraft und der Widerstand der Eisenkette sind fast dieselben, wie die der Grove'schen Kette bei gleicher Construction. — So sehr in dieser Beziehung die Eisenelemente zu empfehlen sind, so stellen sich doch einige Uebelstände ihrem allgemeineren Gebrauch entgegen. Bei länger dauernder Schliessung der Elemente, wenn sich das Säuregemisch zu sehr verdünnt, wird das Eisen leicht activ und löst sich unter bedeutender Entwicklung von untersalpetersauren Dämpfen in der Salpetersäure. Man kann deshalb die Säure nicht sehr lange verwenden, und muss bei wiederholtem Gebrauch von Neuem Schwefelsäure hinschütten. Auch bildet sich ein dicker Absatz eines in der Säure unlöslichen Eisensalzes, welches sehr bald die Säure zu weiterem Gebrauch untauglich macht.

Nach Uelsmann¹⁾ ist Siliciumeisen empfehlenswerther, da es sich nicht in concentrirter und verdünnter Salpetersäure löst.

Man hat in der Grove'schen und Bunsen'schen Kette, wie in der Daniell'schen, die verdünnte Schwefelsäure am Zink durch Kochsalzlösung, Lösung von Glaubersalz u. s. f. ersetzt. Die dort erwähnten Erhöhungen der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes treten auch hier ein.

Die Salpetersäure in jenen Elementen hat man gleichfalls durch andere billigere oxydirende Lösungen zu ersetzen versucht, um zugleich der Bildung der höchst lästigen Dämpfe von Untersalpetersäure u. s. f. zu entgehen; indess sind die Bemühungen nicht von besonderem Erfolge gekrönt worden.

Man muss bei der Vertauschung der Flüssigkeit an dem negativen Metall hauptsächlich folgende Punkte berücksichtigen:

1. Ob die Flüssigkeiten die Polarisation völlig aufheben und wie gross die Stromesdichtigkeit, „die Grenzdichtigkeit“, in einer bestimmten Maasseinheit sein kann, bei welcher dies noch stattfindet, oder, nach d'Arsonval²⁾, wie gross hierbei der „Absorptionscoefficient“, d. h. der umgekehrte Werth der Stromesdichtigkeit, die Oberfläche ist, welche noch den Strom von der Intensität Eins depolarisirt.

¹⁾ Uelsmann, Polyt. Notizbl. 36, 285, 1881. — ²⁾ d'Arsonval, Lum. élect. 4, 412, 1881.

2. Wie viel Sauerstoff sie in einem gleichen Volumen dem an dem Platin oder der Kohle abgeschiedenen Wasserstoff im Vergleich zur Salpetersäure zu liefern vermögen.

3. Wie die elektromotorische Kraft und der Widerstand sich im Verhältniss zu den gleichen Werthen bei Anwendung der Salpetersäure gestalten.

4. Welches der Preis des durch die Flüssigkeiten gelieferten Aequivalentgewichtes der den Wasserstoff oxydirenden Substanz ist.

1018 Zunächst hat Bunsen ¹⁾ versucht, in seinen Elementen statt der Salpetersäure eine Lösung von chromsaurem Kali ²⁾, von chlorsaurem Kali, ein Gemenge von Braunstein und Kochsalz anzuwenden, jedoch ohne dabei eine gehörig constante Wirkung zu erhalten. Besser eignen sich nach Poggendorff Chromsäurelösung oder Chromsäuregemische, wie sie §. 980 u. flgde. erwähnt sind.

Man kann in den dieses Gemisch enthaltenden Cylinder einen mit demselben gefüllten umgekehrten Kolben mit seinem Halse einsenken, um die Wirksamkeit zu verlängern, oder auch zwei Kolben mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali einsenken ³⁾.

Erwärmt man das Element Zinkcylinder in Kochsalzlösung, Kohle in schwefelsäurehaltiger Lösung von doppeltchromsaurem Kali auf 100°, so ist es viel constanter, hat einen geringeren Widerstand und die elektromotorische Kraft steigt von 2,10 bis zu 2,44 Volts ⁴⁾.

Zweckmässig kann man auch in diesen Ketten die Chromsäurelösung circuliren lassen, indem man sie aus einem höher gestellten Gefäss auf dem Boden der sie enthaltenden Abtheilung der Elemente ein- und mittelst Hebevorrichtungen von dem oberen Theile derselben abfliessen lässt. Dabei kann die Lösung durch mehrere unter einander gestellte Elemente hindurchgehen. Die Polarisation ist dann verringert. Auch kann man sie noch mehr durch Durchblasen von Luft beseitigen. Freilich sind dies Complicationen, die nur unter besonderen Verhältnissen brauchbar sind.

1019 Die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette, in der die Salpetersäure durch Chromsäure ersetzt ist, ist etwa die 1,1fache der gewöhnlichen Grove'schen Kette (Clifton, §. 925); die der Bunsen'schen Kette wird etwa im Verhältniss von 100 : 102,5 (Poggendorff, §. 916), (Buff, §. 920) erhöht. Nach Fromme ⁵⁾ nimmt sowohl die elektromotorische Kraft des geöffneten Grove'schen wie die

¹⁾ Bunsen, Pogg. Ann. 104, 420, 1841. — ²⁾ Auch Leeson, Phil. Mag. 20, 262; Warrington, ibid. 393, 1842. — ³⁾ Chloris Baudet (Ausstellung Paris 1881) bringt dazu in den das Zink enthaltenden Thoncylinder noch zwei andere, von denen der eine mehrfach durchbohrt ist und das Salz enthält, der andere mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist. Der Apparat ist indess sehr leicht zerbrechlich. — ⁴⁾ Gaudini, Nature 6, 89, 1881; Beibl. 6, 592. — ⁵⁾ Fromme, Wied. Ann. 8, 350, 1879.

des Bunsen'schen Elementes bei Ersatz der Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,4) durch die Bunsen'sche Chromsäurelösung um etwa 4 Proc. zu. Während indess die Kraft des Platinelementes schnell bei der Schliessung sinkt ¹⁾, bleibt die des Bunsen'schen Elementes selbst beim Durchgange eines starken Stromes constant. Dagegen ist der Widerstand der Chromsäureelemente grösser (cet. par. $\frac{6}{5}$ gegen den der Grove'schen, $\frac{12}{6}$ gegen den der Bunsen'schen Kette nach Poggendorff), wenn man nicht das Bunsen'sche Gemisch verwendet, vermuthlich wegen Abscheidung von Chromoxyd in den Poren des Thoncyinders. Zudem enthält die Chromsäurelösung im gleichen Volumen viel weniger disponiblen Sauerstoff, als die Salpetersäure. Bei dichteren Strömen, von denen der Wasserstoff in grosser Dichtigkeit an den elektro-negativen Platten abgeschieden wird, findet er daher in der Salpetersäure noch eine hinreichende Menge Sauerstoff zur Oxydation, in der Chromsäurelösung nicht mehr. Bei Anwendung grob gestossener Kohle scheidet sich in diesen Ketten zwischen den Kohlenstückchen Oxyd ab und hindert so allmählich die Leitung ²⁾. Dann tritt auch leicht eine Polarisation ein. (Ueber die einfachen Chromsäureketten mit einer Flüssigkeit vergl. §. 980 u. flgde.)

Ersetzt man in der Grove'schen Kette (mit 10 procentiger Schwefel- 1020 säure am Zink, deren elektromotorische Kraft anfangs 1,74 D., nach 50 Minuten 1,65 D. ist), nach Landolt die Salpetersäure durch eine 2,25 procentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so ist die elektromotorische Kraft derselben nach A. König ³⁾ gleich 1,43 D., nach 50 Minuten 1,21 D.; bei Zusatz von 10 Volumprocent H_2SO_4 gleich 1,33; mit concentrirter Chlornatriumlösung am Zink 1,53. Das Bunsen'sche Element mit Salpetersäure hat anfangs die elektromotorische Kraft 1,67 D., nach 50 Minuten 1,50 D., mit Wasserstoffsuperoxyd 1,41, und nach 50 Minuten 1,32 D. Zusatz von Schwefelsäure vermindert auch hier die elektromotorische Kraft.

Der Widerstand der Wasserstoffsuperoxydketten ist etwa das Vier- bis Fünffache von dem der Salpetersäureketten ⁴⁾.

¹⁾ Hierdurch dürfte sich der Widerspruch in den Angaben von Clifton (§. 925) und Poggendorff (§. 916) erklären, da Ersterer mittelst des Elektrometers, Letzterer im geschlossenen Kreise die erwähnten elektromotorischen Kräfte bestimmte. — ²⁾ d'Arsonval, *Lumière électr.* 4, 121, 1881. — ³⁾ Arthur König, *Wied. Ann.* 17, 347, 1882.

⁴⁾ Thomsen (*Pogg. Ann.* 111, 192, 1860) setzt diese Elemente aus Kupfer in verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{4}$) und Kohle in einem Gemenge von zweifach chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser zusammen. Die Indifferenz des Kupfers gegen die dasselbe umgebende Säure vor dem Schliessen der Kette und die Geruchlosigkeit sollen das Element empfehlen; indess ist die elektromotorische Kraft nur 0,06 Volts.

Levison (*Dingl. J.* 203, 384, 1872) und Böttger (*Dingl. J.* 203, 154, Anm.), auch Gibbs (*Chem. Ber.* 9, 186, 1876) giessen die Salpetersäure, auch nach Sharples (*Sill. Americ. J.* [3] 1, 247, 1871) und Worlée (*Polyt. Notizbl.* 1872, Nr. 1; *Dingl. J.* 203, 153, 1872; auch Dupré, *Compt. rend.* 100, 987,

- 1021 Eisenoxydsalze ¹⁾, namentlich Eisenchlorid mit 4 bis 5 Proc. Salzsäure (ohne letztere ist der Strom nicht constant), und auch wohl mit Kochsalzlösung ²⁾ oder Königswasser ³⁾, sind bei Strömen von nicht zu grosser Dichtigkeit an Stelle der Salpetersäure in der Bunsen'schen Kette verwendet worden. Die elektromotorische Kraft (130 bis 137) ist grösser als die der Daniell'schen (100), kleiner als die der Bunsen'schen Kette (178) (vergleiche Buff, §. 920). Wird in diesen Ketten die Eisenlösung nicht stark angesäuert, so ist der Widerstand bedeutend. — Delaurier ⁴⁾ verwendet in denselben eine Lösung von 20 Thln. Eisenvitriol in 36 Wasser, der 7 Thle. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Salpetersäurehydrat hinzugefügt sind. Ponci ⁵⁾ stellt einen Stab von Bunsen'scher Kohle in Eisenchloridlösung einem Eisenblech in Eisenchlorürlösung gegenüber. Die elektromotorische Kraft ist etwa 1,05 Volta. Gassner ⁶⁾

1885; Beibl. 9, 589) 3 Volumina Salpetersäure und 1 Volumen Schwefelsäure] in der Grove'schen und Bunsen'schen Kette auf einen Ueberschuss von gepulvertem, saurem chromsaurem Kali, welches event. mit Wasser zu einem Brei angerührt wird. Hierdurch werden die lästigen untersalpetersauren Dämpfe vermieden. Die elektromotorische Kraft eines mit dieser Lösung gefüllten Bunsen'schen Elementes ist 0,98 von der des nur mit Salpetersäure gefüllten Elementes; der Widerstand ist etwa $1\frac{1}{2}$ mal grösser. Das in dieser Kette ohne Anwendung der Schwefelsäure sich bildende salpetersaure Chromoxydkali krystallisiert nicht, so dass die Thonzellen nicht leicht zersprengt werden, während dies bei Zusatz von Schwefelsäure durch die Bildung von Chromalaun leicht geschehen kann.

d'Arsonval giebt zur Vermeidung der Dämpfe zur Salpetersäure Harn oder besser Harnstoff (Compt. rend. 100, 1165, 1885; Beibl. 9, 686).

Auch Salpetersäure mit Ammoniumnitrat wird benutzt, wobei die salpetrige Säure aus dem Salz Stickstoff entwickelt ($2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{HNO}_3 + 4\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$). Auch hier ist die elektromotorische Kraft gleich der des Bunsen'schen Elementes.

Roth's Blutlaugensalz (Guerin, Compt. rend. 80, 387, 1875), ferner salpetersaures Kali und salpetersaures Natron (Makrell, Phil. Mag. 21, 61, 1842), auch letzteres mit verdünnter Schwefelsäure in äquivalenten Mengen (Holmes, Emmens, Bourke, Elektrotechn. Zeitschr. 6, 34, 1885; Beibl. 9, 530), auch unter Zusatz von Kaliumbichromat (Dupré, Polyt. Notizblatt 40, 236, 1885; Beibl. 10, 188), chloresäures Kali mit verdünnter Schwefelsäure (Renoux u. Salleron, Compt. rend. 48, 122, 1859; auch Leblanc, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 25, 289, 1870 und Case, Elektrotechn. Zeitschr. 11, 506, 1887; Beibl. 12, 120), wobei möglicher Weise Explosionen entstehen können, an Stelle der Salpetersäure heben die Polarisation nicht völlig auf: besser erstere Salze, gemengt mit Chlorwasserstoffsäure (Dering, Dingl. J. 180, 332, 1856) oder Schwefelsäure (salpetersaures Natron und Schwefelsäure wendet neuerdings Tommasi an; Elektr. Ausstellung 1881). Man kann in letzterem Falle das Platin der Grove'schen Kette durch platinirtes Kupfer (erhalten durch Eintauchen von Kupferblech in schwach saure Lösung von Platinchlorid) ersetzen. — Auch salpetersaures Ammoniak (Mullins, Inst. 1842, S. 429) an Stelle der Salpetersäure genügt nicht. — Königswasser (d'Arsonval, Lum. électr. 4, 121, 1881) wirkt nach Leblanc (l. c.) nicht besser als Salpetersäure.

¹⁾ Guignet, Compt. rend. 37, 174, 1853; vergl. auch Duchemin, Compt. rend. 60, 458, 1865; Carl's Rep. 1, 256, 1866. Reynolds, Polyt. Centralbl. 1865, S. 618. Bacco, Le Technologiste 1861, p. 73; Dingl. J. 160, 75, 1866. —

²⁾ Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 92, 117, 1854. — ³⁾ Gérardin, Dingl. J. 180, 301, 1866; Compt. rend. 62, 700, 1869; Carl's Rep. 2, 158, 1866. —

⁴⁾ Delaurier, Compt. rend. 67, 529, 1868. — ⁵⁾ Ponci, Elettricista 1, 334, 1877. — ⁶⁾ Gassner, Lum. électr. 30, 335, 1888; Beibl. 13, 94.

tränkt die Kohle mit Eisenchloridlösung und senkt sie in eine Mischung von Natronlauge und Stärke. Sie wird dadurch mit Eisenoxydhydrat imprägnirt. Als Elektrolyt dient ein Ammoniumsalz.

Ein Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure oder Salzsäure¹⁾ ist gleichfalls vorgeschlagen, aber nicht allgemein benutzt worden, ebenso wenig die Ersetzung der Salpetersäure durch Schwefelsäurehydrat, welches nur $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ Salpetersäure enthält²⁾. Bei diesem Gemenge soll alle Salpetersäure zur Verwendung kommen. Indess ist sicherlich die Polarisation nicht aufgehoben.

Die Preise gleicher disponibler Sauerstoffmengen in der Kupfervitriollösung der Daniell'schen Kette (nach Abzug des Werthes des reducirten Kupfers), in den Ketten mit Salpetersäure, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, mit Gemengen von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, mit Braunstein und Schwefelsäure und mit Lösungen von Eisenchlorid verhalten sich etwa wie 9 : 9,7 : 17,7 : 10,7 : 1,45 : 1³⁾, welches Verhältniss sich selbstverständlich nach den Preisen ändert.

Endlich hat man auch statt der Salpetersäure eine mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerte Pikrinsäurelösung in Vorschlag gebracht⁴⁾.

Koosen⁵⁾ verwendet eine Lösung von übermangansaurem Kali als 1022 depolarisirende Flüssigkeit in der Grove'schen Kette. Der amalgamirte Zinkcylinder steht in verdünnter Schwefelsäure, das von demselben durch einen Thoncylinder getrennte Platinblech in Lösung von übermangansaurem Kali (mit $\frac{1}{30}$ Schwefelsäure). Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist gleich 2,35 Volts und fast unabhängig von der Concentration. Der Widerstand ist etwa der des Bunsen'schen Elementes. Um die Lösung concentrirt zu erhalten, bezw. den Einfluss der Verdünnung zu vermindern, hängt man neben dem Platinblech in den Thoncylinder ein enges Sieb von Platindraht, welches mit Krystallen von übermangansaurem Kali gefüllt ist und etwa 1 cm tief in die Flüssigkeit eintaucht, und nimmt die Oberfläche des Platinbleches sehr gross, indem man eine Anzahl sehr dünner Platinbleche, die 4 cm niedriger sind als die Thoncylinder, fächerförmig mit einem Platindraht verlöthet. Für schwächere Wirkungen genügt ein einfaches Platinblechkreuz.

Aus der Uebermangansäurelösung scheidet sich Manganoxydhydrat auf der Platinplatte ab, welches einen vollständig nichtleitenden Ueberzug bildet. Da in der Kette kein Gas ausgeschieden wird, bleibt dieser Niederschlag sowie die reducirte Lösung am Platinblech und die Stromintensität nimmt ab. Man kann den Niederschlag durch kleine Er-

¹⁾ Leroux, Compt. rend. 37, 588, 1853. — ²⁾ Leroux, Compt. rend. 37, 355, 1853. — ³⁾ Schwarz, Dingl. J. 171, 463, 1864. — ⁴⁾ Duchemin, Compt. rend. 64, 760, 1867; Dingl. J. 186, 157, 1867. — ⁵⁾ Koosen, Pogg. Ann. 144, 627, 1871; Jubelband, S. 251, 1874.

schütterungen oder momentanes Schliessen der Kette durch einen kurzen Draht entfernen, wobei auf der Platinplatte Wasserstoff entwickelt wird und er hinabfällt. In sehr verdünnten Lösungen der Uebermangansäure erscheint der Niederschlag nicht auf dem Platin, sondern bleibt in der Lösung suspendirt, so dass der Strom der Kette, wenigstens für schwache Dichtigkeiten, sehr constant bleibt.

Bei Anwendung von Kohle statt des Platins reducirt sich die Uebermangansäure ziemlich schnell ¹⁾.

Uebermangansaures Natron ist billiger als das Kalisalz ²⁾ und enthält in gleichem Gewicht mehr verfügbaren Sauerstoff.

- 1023 In der empfehlenswerthen Kette von Niaudet ³⁾ taucht ein Cylinder von amalgamirtem Zink in eine Lösung von Kochsalz, und umgiebt einen porösen, mit zwei Bindfaden umwickelten Cylinder von Thon oder Pergamentpapier. Der Cylinder enthält eine von Kohlenstücken umgebene Kohlenplatte und ist mit Chlorkalk gefüllt. Das die Kette enthaltende Gefäss ist mit einem Deckel verschlossen. Da das Zink vom Chlorkalk nicht angegriffen wird, nutzt sich die Kette während der Oeffnung nicht ab. Die elektromotorische Kraft ist anfangs gleich 1,6 *D*, nach einigen Minuten Ruhe gleich 1,5 *D*. Völlig ist die Polarisation nicht aufgehoben, da bei einer äusseren Schliessung von 1 Ohm die elektromotorische Kraft in 40 Minuten im Verhältniss von 139 zu 129 sinkt und dann in 2 Stunden auf 138 steigt.

- 1024 Nach Hartmann und Braun ⁴⁾ wird ein Kasten von Zink- oder Bleiblech innen mit einer festen Schicht von Gyps bekleidet, welcher vor dem Erhärten mit einer Lösung von Chlorkalk angerührt wird; dahinein kommt eine Kohlen- oder Bleielektrode und unten ein Brei aus Bleisuperoxyd, übermangansaurem Kali und Chlorkalklösung, darüber Chlorkalkpulver. Eine Schicht von mit Wasserglas angerührtem Cement und eine darüber gegossene Harzdecke schliesst das Element ab.

- 1025 Das elektropositive Metall, das Zink, ist ebenfalls durch andere Metalle ersetzt worden.

Magnesium an Stelle des Zinks in der Kette erhöht die elektromotorische Kraft um 0,876 Volts. Mittels einer Magnesiumelektrode in Lösung von Magnesiumchlorid kann man Elemente nach Art der Bunsen'schen und desjenigen von Leclanché erhalten, von denen ersteres für Laboratoriumszwecke, letzteres für therapeutische Zwecke geeignet ist. Der Magnesiumverbrauch ist nicht übermässig, die Con-

¹⁾ Vgl. auch Zenger, Böhm. Architekten-Verein 1871, S. 15. Highton. Chem. News 24, 143, 1871. Vohwinkel, Dingl. J. 256, 218, 1885; Beibl. 9, 589. — ²⁾ Girouard, Mondes 36, 187, 1878. — ³⁾ Niaudet, Compt. rend. 89, 703, 1879. — ⁴⁾ Hartmann und Braun, Elektrotechn. Zeitschr. 10, 413, 1889; Beibl. 13, 959.

stanz ist nicht viel geringer, als bei den entsprechenden Elementen mit Zink ¹⁾ (vgl. Heim, §. 994).

¹⁾ Andere Combinationen, die weniger in Anwendung gekommen sind, sind u. A. folgende:

Muthel (Polyt. Notizbl. 41, 120, 1886; Beibl. 10, 503; auch Woodhouse und Rawson, Centralbl. f. Elektrotechn. 4, 473, 1886; Beibl. 10, 773) leitet auch an der Kohle durch die Salzsäure, mit der die Kette versehen ist, einen Strom von Chlor.

Sosnowski verwendet Kohle in gleichen Vol. HNO_3 , HCl und H_2SO_4 gegenüber Zink in Kali oder Natronlauge. Die elektromotorische Kraft ist mit Kali 2,376, mit Natron 2,37 Volts. Die Kette ist weniger constant, als die Bunsen'sche (s. Meylan, Lum. électr. 22, 543, 1886; Beibl. 11, 548).

d'Arsonval taucht die Kohle in Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure. Sie nimmt den Sauerstoff der Luft auf und soll ihn somit zur Oxydation des Wasserstoffs verwendbar machen (Compt. rend. 100, 1165, 1885; Beibl. 9, 686).

Dun, Schäfer und Montanus (Centralbl. f. Elektrotechn. 8, 182, 1886; Beibl. 10, 504) füllen einen hohlen Kohlencylinder zu $\frac{2}{3}$ mit Kohlenstücken, bringen übermangansaures Kali hinauf und senken ihn in ein Glas, welches mit Kalilauge ($\frac{1}{3}$) gefüllt ist und in dem sich ein Zinkcylinder befindet. Die elektromotorische Kraft ist 1,8 Volts, nach längerem Gebrauch 1 Volt.

Wallace Gould Levison (Sillim. J. [3] 9, 29, 1881) wendet statt des Zinks in verdünnter Schwefelsäure Natriumamalgam mit $\frac{1}{10}$ Natrium in Wasser an.

In der Grove'schen Kette hat man amalgamirtes Eisen statt des Zinks benutzt. Die elektromotorische Kraft ist indess nur $\frac{3}{6}$ von der der gewöhnlichen Grove'schen Kette (Münnich, Pogg. Ann. 67, 361, 1846; auch Reinsch, Dingl. Journ. 190, 425, 1868). — Auch in der Eisenkette hat Schönbein (Arch. de l'El. 2, 286) die amalgamirten Zinkcylinder durch Eisencylinder, ebenso in der Eisenchloridkette Gérardin (Compt. rend. 62, 700, 1869; Dingl. J. 180, 301, 1866) durch Eisenfeile, in die ein Eisenblech gesenkt ist, ersetzt. Wöhler und Weber (Ann. d. Chem. u. Pharm. 38, 207, 1841) haben nur aus Eisenblechcylindern, die in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure standen, ihre Säulen construirt. Das in der Schwefelsäure befindliche Eisenblech kann man durch ein verzinntes Eisenblech ersetzen, welches ausserdem durch die Säure nicht direct angegriffen wird. Rousse (Compt. rend. 93, 546, 1881; Beibl. 5, 883) wendet Ferromangan statt des Zinks an.

In allen diesen Fällen ist die elektromotorische Kraft kleiner, als bei Anwendung des Zinks, da nach Poggendorff Eisen in verdünnter Schwefelsäure sich um 0,537 *D*, Zinn um 0,531 *D* elektronegativer verhält gegen amalgamirtes Zink.

Wöhler (Gött. Nachrichten, 14. Juli 1880, S. 441, Beibl.) trennt sehr verdünnte Natronlauge oder Salzsäure von concentrirter Salpetersäure durch eine poröse Zelle und senkt in beide Aluminiumbleche. Das Blech in der Salpetersäure wird dabei passiv.

Kukla (Athen. 1858, p. 1166) empfiehlt Ketten aus Antimon, oder besser Antimonlegirungen (Phosphorantimon, Chromantimon u. s. f.) in Salpetersäure mit ein wenig Braunstein gegenüber amalgamirtem Zink in Kochsalzlösung.

Bouillon (Compt. rend. 63, 943, 1866; Carl's Rep. 3, 196, 1867) bildet eine Kette aus reinem Silber in Königswasser ($\frac{2}{3}$ Chlorwasserstoffsäure, $\frac{1}{3}$ Salpetersäure, welches das Silber nicht angreift) und amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure.

In der Kette von Doat (Compt. rend. 42, 856, 1856; 44, 143, 1857) wird Quecksilber in einer Lösung von Jodkalium einer Gaskohle oder einem Bunsen'schen Kohlencylinder in einer Lösung von Jod in Jodkalium gegenüber gestellt. Das Quecksilber löst sich auf und das gebildete Jodquecksilber löst sich in Jodkalium. Ein Zusatz von Zink zum Quecksilber vermehrt die Wirkung. Elektromotorische Kraft = 0,673 Volts.

- 1026 Endlich hat man feste Pulver verschiedener Substanzen zur Vermeidung der Polarisierung um das negative Metall der Ketten angehäuft.

Chapman Andersen (Lum. électr. 3, 254, 1881) senkt das Zink in Salmiaklösung, die Kohle in verdünnte Salzsäure, in welche eine unten durchbohrte und mit einem Gemenge von doppeltchromsaurem Kali und oxalsaurem Chromoxyd-Kali gefüllte Röhre taucht.

Regnier (Compt. rend. 90, 1550, 1880) combinirt die Ketten aus nicht amalgamirtem Zink in Natronlauge und Kupfer in Kupfervitriollösung. Die Lösungen sind durch einen aus mehreren Lagen Pergamentpapier zusammengebogenen Kasten von einander getrennt. Die elektromotorische Kraft ist je nach der Concentration der Lösungen 1,3 bis 1,5 Volts. Der Widerstand ist etwas (etwa 1,2mal) grösser als der eines gleich grossen Bunsen'schen Elementes. Beim Durchleiten eines Gegenstromes durch das Element werden die früheren Zustände wieder hergestellt.

Lugo stellt Zink in kaustischer Kali- oder Natronlauge der Kohle in Salpetersäure mit Kupfernitrat gegenüber. $E = 2,5$ Volts (Lum. électr. 25, 37, 1887; Beibl. 11, 826).

von Neumann stellt Nickel in Salpetersäure einer Kohle in Königswasser oder einem Gemenge von Bleisuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure gegenüber. Die elektromotorische Kraft ist 0,75 Volts (Centralbl. f. Elektrotechn. 9, 57, 1887; Beibl. 11, 460, 588).

d'Arsonval (Compt. rend. 91, 284, 1880; Beibl. 4, 897) hat andere Ketten construirt, in welchen sich im porösen Diaphragma ein Niederschlag absetzt, der die Diffusion verhindert, aber leitet, so z. B. Ketten von Zink, Lösung von Chlorzink, Lösung von salpetersaurem Silber, Silber, deren elektromotorische Kraft gleich 1,5 Volts (1,34 D), oder aus Zink, schwefelsaurem Zink, salpetersaurem Blei, Blei elektromotorische Kraft 0,6 bis 0,75 Volts. Die Ketten sind recht constant; indess sind die Widerstände sehr bedeutend.

Imshetensky stellt Kohle in Chromsäurelösung Zink in Lösung von unterschweflichtsaurem Natron gegenüber (Lum. électr. 33, 292, 1889; Beibl. 13, 1011); Sadlon, Kohle in Chromsäure gegenüber unamalgamirtem Zink in Lösung von schweflichter Säure oder schwach mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung von schweflichtsaurem Natron (Elektrotechn. Zeitschr. 11, 354, 1890; Beibl. 14, 1003). Lahouse und Co. verwenden feste Kohle in Salpetersäure und Zink in Lösung von 35 g, Quecksilberbisulfat in 35 g concentrirter Salpetersäure. Die elektromotorische Kraft wird zu 2 Volts angegeben. (Elektrotechn. Zeitschr. 10, 550, 1889; Beibl. 14, 127). H. N. Waren benutzt Zink in verdünnter Schwefelsäure und Kohle in gesättigter Arsensäurelösung (Chem. News 62, 4, 1890; Beibl. 14, 1002).

Eine Anzahl von Elementen, die ebenfalls nicht in Anwendung gekommen sind, hat Arrot (Phil. Mag. [3] 22, 427, 1843) aus Platinblechen hergestellt, welche in oxydirende und reducirende Flüssigkeiten tauchen, z. B. in Chlor-säure, Chromsäure, Salpetersäure, Eisenoxydlösungen einerseits, in Eisenoxydullösungen andererseits. In ähnlicher Weise haben Alder Wright und C. Thompson zwei Platinplatten in Lösungen von schweflichter Säure oder schweflichtsaurem Natron und in alkalische Lösung von Kaliumpermanganat, oder in Lösung von Chromoxyd in Kali und Chromsäuregemisch oder von Ferrocyan-kalium und Chromsäuregemisch eingesenkt, welche in den Schenkeln eines U-Rohres über starker Kalilauge oder schwach verdünnter Schwefelsäure aufgeschichtet waren. Aehnlich können die Platten in alkalische Pyrogallollösung oder in saure Lösung von Eisenvitriol eingesenkt und z. B. einer Platinplatte oder Platinschwamm gegenübergestellt werden, welche aus der Luft Sauerstoff absorbiren. Auch kann in Ammoniakflüssigkeit eine solche „Luftplatte“ von Platin mit einer tief eingesenkten Kupferplatte combinirt werden, wobei die chemischen Processe in der Kette Nitritbildung veranlassen; oder in verdünnter Schwefelsäure solche Luftplatten mit Platten von Silber u. dgl. m., welche sich dabei lösen. Auch umgekehrt können die Platinplatten in einem oxydirbaren Gase, z. B. Leuchtgas, mit Platinplatten in Salpetersäure oder Uebermanganlösung combinirt werden. Die chemischen Processe in diesen Ketten ergeben sich

Zuerst ist von Varley ¹⁾ im Jahre 1854 schwefelsaures Quecksilberoxydul hierzu verwendet worden. Dann ersetzte Marié Davy ²⁾ in der Bunsen'schen Kette die verdünnte Schwefelsäure am Zink durch reines Wasser, die Salpetersäure an der Kohle durch einen Brei von schwefelsaurem Quecksilberoxydul (Hg_2SO_4) und Wasser. Quecksilber scheidet sich an der Kohle aus. Der Uebelstand in der Daniell'schen Kette, dass die Kupferlösung zum Zink übertritt und sich Kupfer an diesem und in den Poren des Thones abscheidet, ist hier vermieden, indem höchstens das Quecksilbersalz eine Amalgamation des Zinkcylinders bewirkt.

Eine besondere Einrichtung ist dieser Kette unter Vermeidung des Thoncylinders von Grenet ³⁾ gegeben, indem er auf dem Boden einer Flasche schwefelsaures Quecksilberoxydul ausbreitet und das Quecksilbersalz mit Wasser übergiesst. Durch den Kork der Flasche senkt sich eine Platte von poröser Kohle in das Quecksilbersalz, welcher ein massiver Zinkcylinder gegenüber steht. Ueber der Salzsicht bildet sich bald eine Schicht verdünnter Schwefelsäure, so dass, wenn die Kette ruhig stehen bleibt, die Reihenfolge der elektromotorischen Substanzen: Kohle, gelöstes Quecksilbersalz, Säure, Zink ist.

De Menea Appariccio ⁴⁾ stellt dieselbe Kette nach Art der Kette von Minotto (§. 1000) zusammen, in welcher der Kupfervitriol durch schwefelsaures Quecksilberoxydul, die Kupferplatte durch eine Kohlen-scheibe ersetzt ist, in welcher in der Mitte ein Kohlenstab als Elektrode steht.

Eine der wichtigsten dieser Ketten ist die von Latimer Clark ⁵⁾, in 1027 welcher Quecksilber in einem Brei von schwefelsaurem Quecksilberoxydul einem Zinkstabe in concentrirter Zinkvitriollösung gegenübersteht. Das Erforderliche über dieselbe haben wir schon §. 791 u. flgde. erwähnt.

unmittelbar. Die oxydirende Substanz wird reducirt oder zur Oxydation verbraucht, die reducirende durch die an der in ihr befindlichen Elektrode abgeschiedenen Stoffe oxydirt (s. auch §. 953). — Dergleichen Combinationen liessen sich noch sehr viele ersinnen. Vgl. derartige Combinationen von Alder Wright und C. Thompson, Proc. Roy. Soc. London 42, 212, 1887; 43, 268, 1887; Beibl. 11, 657; 12, 442; siehe auch Rep. Brit. Assoc. Manchester 1887; Beibl. 11, 826; Journ. chem. Soc. 1887, p. 672; Beibl. 12, 62.

Die verschiedenen Vorschläge, bei der Verbindung mehrerer constanter Elemente zu einer Säule hinter einander die beiden in ihnen vereinten Metalle und Thonzellen an besonderen Rahmen zu befestigen, um sie so leicht aus einander nehmen zu können, haben sich nicht als praktisch bewährt (Silliman, Mech. Mag. 37, 544; Pogg. Ann. 60, 405; Tasché, Dingl. polyt. J. 96, 273, 1851; du Moncel, Compt. rend. 87, 713 und Andere.

¹⁾ Varley, Journ. Telegr. Soc. 10, 452, 1882; Beibl. 6, 300, 1882. —

²⁾ Marié Davy, Cosmos 15, 443, 1859. — ³⁾ Grenet, Cosmos 23, 433, 1863. —

⁴⁾ De Menea Appariccio, Mondes 7, 522. Beaufils (Elektr. Ausstellung, Paris 1881) schmilzt Platten aus Paraffin, fein vertheilter Kohle und schwefelsaurem Quecksilberoxydul zusammen und benutzt sie in verdünnter Säure direct an Stelle der reinen Kohle. — ⁵⁾ Latimer Clark, J. of the Soc. of Telegr. Engineers 7, 53, 1878; Beibl. 2, 562.

- 1028** Auch Quecksilberoxyd ist als Depolarisator verwendet worden, zunächst von Aron¹⁾, sodann von Gouy in seinem Normalelement, in welchem mit dem Oxyd bedecktes Quecksilber mit einer Lösung von Zinkvitriol übergossen wird, in welcher sich ein Zinkstab befindet. Das Nähere hierüber haben wir schon §. 795 angeführt.

Scrivanoff²⁾ legt auf eine Kohlenplatte eine mit Chlorzink angemachte Paste, bestehend aus Quecksilberoxyd, welches mit Salmiaklösung gekocht ist und nach dem Abwaschen und Zusatz von etwas Quecksilberchlorid geschmolzen und gepulvert ist. Darauf wird ein dünnes Löschpapier und eine Zinkplatte gebracht. Die elektromotorische Kraft ist 1,6 Volts (1,44 *D*). Solche Elemente werden z. B. in die Contactbüchsen der elektrischen Glockenzüge eingelegt.

- 1029** Sodann hat man Calomel benutzt; so in der Combination mit Quecksilber in Chlorzinklösung gegenüber Zink in dem Normalelement von H. von Helmholtz (§. 794).

Héraud³⁾ hat schon früher die Kohlenelektrode seines Elementes in Calomel getaucht und als Flüssigkeit eine Salmiaklösung mit $\frac{1}{10}$ Vol. Ammoniakflüssigkeit benutzt.

Mc Leod⁴⁾ verwendet dabei eine Lösung von Zinkjodid. Die elektromotorische Kraft ist 0,7 *D*.

- 1030** M. Davy (l. c.) ersetzt ferner das Quecksilbersalz durch einen Brei, Becquerel durch einen um einen Kupferdraht gegossenen festen Cylinder von schwefelsaurem Bleioxyd, Worlée⁵⁾ durch einen mit Kochsalzlösung angemachten Brei von schwefelsaurem Bleioxyd, Piertot⁶⁾ durch Chlorblei, in dem eine Bleiplatte steht.

In dem Elemente von Gaiffe⁷⁾ ist Mennige als desoxydirendes Mittel verwendet. Eine Bleistange reicht bis zum Boden, eine Zinkstange bis zur halben Höhe eines Gefäßes, welches unten mit Mennige gefüllt ist. Als Erregerflüssigkeit dient eine Lösung von Salmiak in 10 Theilen Wasser. Die elektromotorische Kraft wird zu $\frac{1}{3}$ von der der Bunsen'schen Kette angegeben⁸⁾.

Eldridge⁹⁾ bringt auf den Boden eines Glases eine mit einem isolirten Leitungsdrahte versehene Bleiplatte, darauf Bleioxyd und darüber in Salmiaklösung den Zinkcylinder.

¹⁾ Aron, Centralbl. f. Elektrotechn. 9, 54, 1884; Beibl. 11, 459. — ²⁾ Scrivanoff, Elektr. Ausstellung zu Paris 1881. — ³⁾ Héraud, Compt. rend. 88, 124, 1879. — ⁴⁾ Mc Leod, Nature 20, 260. — ⁵⁾ Worlée, Dingl. J. 163, 108, 1862. — ⁶⁾ Piertot, Compt. rend. 77, 667, 1873; Dingl. J. 210, 445. Aehnlich de Sainte-Marie, Bullet. de la Comp. Intern. des Téléphones 3, 155, 1884; Beibl. 9, 128. — ⁷⁾ Gaiffe, Compt. rend. 75, 120, 1872; Dingl. J. 205, 305, 1872; Carl's Rep. 8, 243, 1872. — ⁸⁾ Leland (Athenäum 1872, 3. Febr., Mondes 17, 291) bringt in einem Thoncylinder ein Platinblech in ein Gemisch von Braunstein und schwefelsaurem Quecksilberoxydul und setzt den Thoncylinder in ein Gefäß, welches den Zinkcylinder und Wasser enthält. — ⁹⁾ Eldridge, Elektrische Ausstellung zu Paris 1881.

Aehnliche Ketten sind unter Anwendung von Chlorsilber construiert 1031 worden.

Warren de la Rue und H. Müller¹⁾ stellen in einer Lösung von 25 g Kochsalz in 1 Liter Wasser einen mit einem Cylinder von geschmolzenem Chlorsilber umgebenen Silberdraht einem amalgamirten Zinkcylinder gegenüber. Der Silberdraht ist etwa 15 cm lang, 0,7 mm dick, der umgebende Chlorsilbercylinder hat 64 mm Länge und 6,5 mm Durchmesser. Solche Ketten haben Warren de la Rue und Müller²⁾ zu vielen Tausenden zu einer grossen Säule combinirt.

Pincus³⁾ dagegen verwendet das Chlorsilber in Pulverform. In ein Reagirglas von 2 cm Weite und 20 cm Länge ist ein kleiner fingerhutförmiger Becher von reinem Silberblech von etwa 3 cm im Quadrat Oberfläche gestellt, welcher mit Chlorsilber (etwa 1,5 g) gefüllt ist und einen mit Guttapercha überzogenen Leitungsdraht trägt, der aus dem Glase hervorragt. Das Glas ist mit verdünnter Schwefelsäure oder Kochsalzlösung bis auf $\frac{1}{5}$ gefüllt und mit einem Kork geschlossen, durch den ein durch eine Glasröhre isolirter Kupferdraht hindurchgeht, welcher in der Flüssigkeit eine amalgamirte Zinkplatte trägt. Mehrere solcher Elemente werden zur Säule vereint. Statt des Silberbechers kann man auch einen oben mit Guttaperchapapier umwundenen Silberdraht verwenden.

Gaiffe⁴⁾ schichtet entsprechend Säulen auf aus Silber- und Zinkplatten, zwischen welche Schichten von Chlorsilber und mit Zinkchlorid getränkte Papiere gelegt werden.

Die elektromotorische Kraft der Chlorsilberkette ist im Mittel 1,03 Volts (0,944 D) [nach Muirhead⁵⁾ bei Anwendung von 2,94 g Salmiak in 0,57 Liter Wasser 1,065].

Bei dichteren Strömen dürfte indess bei den Chlorsilberketten ebenso, wie bei den Ketten mit Blei- und Quecksilbersalzen die Polarisation nicht völlig aufgehoben sein⁶⁾.

¹⁾ Warren de la Rue und Müller, Compt. rend. 67, 794, 1868; Pogg. Ann. 135, 496; Compt. rend. 81, 686, 746, 1875; Pogg. Ann. 157, 290, 294, 1876. Die erste Anwendung des Chlorsilbers rührt von M. Davy her (Compt. rend. 1860). — ²⁾ Warren de la Rue u. Müller, Compt. rend. 81, 686, 746, 1875; Pogg. Ann. 157, 290, 294, 1876. — ³⁾ Pincus, Pogg. Ann. 135, 167, 1868.

— ⁴⁾ Gaiffe, Elektrische Ausstellung zu Paris 1881; s. auch Clarke, Polyt. Notizbl. 39, 49, 1884; Beibl. 9, 48. — ⁵⁾ Muirhead, Journ. of the Soc. of Electr. Engineers 7, 53, 1878. — Schmidt (Elektrotechn. Zeitschr. 11, 395, 1890; Beibl. 14, 1003) verwendet ein Gemenge von Chlorsilber und Chlorquecksilber; auch Liebert, Elektrotechn. Zeitschr. 11, 35, 1890; Beibl. 14, 295 u. A. —

⁶⁾ Nach Scrivanow (Dingl. J. 248, 178, 1883; Beibl. 7, 474) benutzt man ein überall mit Chlorsilber umhülltes und in Asbestpapier eingewickeltes Gaskohlenprisma und eine Zinkplatte in 30- bis 40procentiger Natronlauge. Die elektromotorische Kraft des Elementes mit Kalilauge (75 KOH in 100 Wasser) ist 1,45 bis 1,50 Volts. Auch trägt Scrivanow auf eine paraffinirte Kohlenplatte eine Schicht eines gleichmässigen Breies von 10 Gewthln. Ammoniumquecksilberchlorid, 3 Gewthln. Chlornatrium und $\frac{1}{4}$ Gewthl. Chlorsilber mit einer schwach sauren 80procentigen Lösung von Zinkchlorür etwa 1 bis 2 mm

- 1032** Man hat sich wiederholt bemüht, Ketten aus Metallen und geschmolzenen Salzen zu construiren, meist in der Nebenabsicht, die aus denselben reducirten Metalle zu gewinnen, indess, wie es scheint, bisher ohne besonderen Erfolg.

Lacassagne und Thiers¹⁾ füllen den Zwischenraum zwischen zwei conaxialen Tiegeln mit Kochsalz, setzen einen Eisencylinder hinein und füllen den inneren Tiegel mit Chloraluminium, in welches ein Kohlencylinder gesetzt wird. Beim Rothglühen und Verbinden des Kohlen- und Eisencylinders erhält man einen starken Strom, und es scheidet sich metallisches Aluminium an der Kohle aus.

Nach Fabinyi und Farkas²⁾ wird ein Platintiegel durch Schmelzen von Kalium- oder Natriumhydroxyd innen mit einer Schicht von Na_2O , $2\text{PtO}_2 + 6\text{aq.}$ (oder der entsprechenden Kaliumverbindung) bedeckt, mit geschmolzenem Natriumhydroxyd gefüllt, durch eine kleine Gasflamme erhitzt und eine Gaskohle hineingesenkt.

- 1033** Um Elemente zeitweilig in und ausser Thätigkeit zu setzen, hat man die die Flüssigkeit enthaltenden Gläser, z. B. bei Chromsäureelementen³⁾, durch Kautschukröhren mit Flaschen verbunden, bei deren Heben und Senken die Flüssigkeiten in die Gläser ein- oder austreten können, oder auch kugelförmige Ansätze an dieselben gemacht, in welche die Flüssigkeit beim Neigen des Elementes eintritt u. s. f.⁴⁾. Die meisten dieser Einrichtungen haben sich nicht als besonders praktisch erwiesen⁵⁾.

- 1034** Um Ketten transportabel zu machen, hat man cylindrische Gefässe, z. B. von Ebonit, durch einen aufgeschraubten Deckel fest verschlossen. Durch den Deckel geht bis zur halben Höhe des Gefässes ein Draht mit einer amalgamirten Zinkplatte, welche an den gegenüberliegenden Seiten des Gefässes von einem Kohlencylinder umgeben ist. Von beiden gehen Leitungsdrähte nach aussen. Unten befindet sich in dem Gefässe nicht ganz bis zur halben Höhe die erregende Flüssigkeit, Lösung von schwefel-

hoch auf und bedeckt sie mit fünf bis sechs Lagen Filtrirpapier, welches mit einer Lösung von gleichen Theilen Chlorzink und Chlornatrium getränkt ist, und dessen Kanten an der Kohlenplatte mittelst Paraffin angeklebt werden. Auf das Papier wird eine Zinkplatte gelegt. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist gleich 1,3 Volts. — Verwendet man statt des Chlorsilbers Brom- oder Jodsilber, so sind die elektromotorischen Kräfte 1,03, 0,908 und 0,758 Volts; Warren de la Rue u. Müller, Phil. Trans. 169, 1, 1877.

¹⁾ Lacassagne und Thiers, Cosmos 8, 253; Pogg. Ann. 28, 306, 1886. — ²⁾ Fabinyi und Farkas, Compt. rend. 106, 1597, 1888; Beibl. 12, 682. Ein anderer Vorschlag von Langhans, Lum. électr. 20, 459, 1886; Beibl. 10, 628 (Kohle und Metalle in geschmolzenen Metalloxyden oder Schwefelmetallen u. s. f.). — ³⁾ Vergl. Greiner und Friedrichs, Wied. Ann. 32, 191, 1887. — ⁴⁾ Kidder, International. Elektr. Exhibition Philadelphia, 1884; Report. of Section 23, 17, 1886; Beibl. 10, 503. — ⁵⁾ Durch das Bedecken des Zinks mit einer Glasglocke, um, wie bei den Platinzündmaschinen, die Lösung derselben bei offener Kette in Folge der Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, vermehrt sich der Widerstand sehr bedeutend. Reynier, La Nature 13, 219, 1885; Beibl. 9, 747.

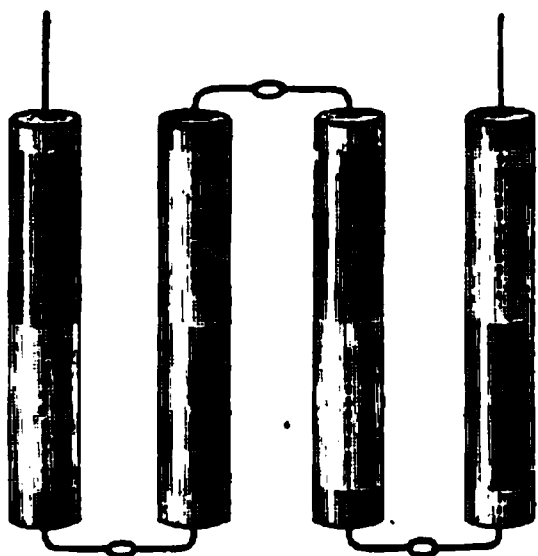
saurem Quecksilberoxyd, chromsaurem Kali u. dgl. m. Beim Umkehren kommt sie mit den Elektroden in Berührung ¹⁾. In derartigen, fest verschlossenen Ketten ist die, wenn auch schwache, so doch unvermeidliche Gasentwicklung störend. Die Gefässe werden leicht gesprengt. Elastische Kautschukfenster hindern dies wohl, indess wird die Kette dadurch zu complicirt ²⁾.

Bei anderen sogenannten Trockenelementen hat man statt der Flüssigkeiten mit denselben getränkten Sand oder Kieselguhr, oder Cellulose ³⁾ von völlig entfetteter Cocosfaser verwendet. Zweckmässiger füllt man nach Desruelles die Elemente mit Asbest und tränkt ihn mit den betreffenden Flüssigkeiten. Da nur relativ geringe Mengen Asbest zur Fixirung der Flüssigkeiten erforderlich sind, vermehrt sich der Widerstand nur wenig.

So werden z. B. in einer flachen Holzbüchse eine Zink- und eine Kohlenplatte durch Asbest getrennt, welcher mit einer sauren Lösung von saurem chromsaurem Kali getränkt ist.

v. Beetz ⁴⁾ verwendet als Normalelemente U-förmige Röhren von 4 mm Durchmesser und 22 mm Schenkellänge, deren Schenkel bezw. mit

Fig. 264.



einem Brei von feinem, mit concentrirter Zinkvitriollösung und mit concentrirter Kupfervitriollösung angerührten Alabastergyps gefüllt sind, senkt in dieselben vor dem Erstarren einen Zinkdraht und einen Kupferdraht und übergiesst die Massen nach dem Reinigen der oberen Theile des Rohres mit Paraffin.

Zur Herstellung von trockenen Säulen an Stelle der wenig constanten Zamboni'schen Säulen, namentlich für elektrometrische Zwecke, benutzt v. Beetz statt der U-förmigen Röhren gerade Röhren von 8 cm Länge und 5 mm Durchmesser, deren abwechselnde Elektroden er wie in Fig. 264 verbindet.

Bei späteren Constructionen werden die Zinkdrähte an den Spitzen amalgamirt, sonst mit Schellack überzogen, die concentrirten Lösungen mit $\frac{1}{3}$ Wasser versetzt.

Die elektromotorische Kraft ist sehr constant und ändert sich zwischen 1 bis 20° nur pro Grad um 0,015 Proc. Dieser Coëfficient

¹⁾ Trouvé, Mondes 28, 109, 1872; Dingl. J. 206, 268, 1872. — ²⁾ Blänsdorf Nachfl., Centralzeit. für Opt. und Mech. 7, 151, 1886; Beibl. 10, 630. — ³⁾ Germain, Electrician 25, 185, 1890; Beibl. 14, 1003. — ⁴⁾ v. Beetz, Wied. Ann. 22, 402, 1884. Auch Onimus verwendet Gyps (Compt. rend. 98, 1577, 1884; Beibl. 9, 48), Gassner, Gypspulver mit Zinkoxyd mit den erregenden Salzen (Centralbl. f. Elektrotechn. 9, 154, 1887), Rotten macht mit Kochsalz- oder Salmiaklösung einen Brei von Schiessbaumwollenmehl, Chlorcalcium und Gyps an (Centralbl. f. Elektrotechn. 9, 131, 1887, Beibl. 11, 460).

steigt mit der Temperatur. Bei längerem Schluss in sich sinkt die Kraft nur um 2 Proc. und steigt bei längerem Oeffnen wieder.

Diese Säulen haben indess der Erwartung nicht entsprochen, da die Salze aus dem Gyps auskrystallisiren und die Elemente sehr ungleich werden.

1037 Auch für die Volta'schen Säulen sind derartige Trockencombinationen vorgeschlagen.

Popper¹⁾ legt auf eine kleine Kupferplatte eine in Kupfervitriollösung eingetauchte Leinwandscheibe, dahinauf eine viel grössere Pergamentpapierscheibe, eine in Zinkvitriol getauchte Leinwandscheibe, eine sehr dünne amalgamirte und eine dicke Zinkplatte.

In ähnlicher Weise wurden Säulen aus derartigen Elementen gebaut²⁾, wo die die beiden Flüssigkeiten enthaltenden Lämpchen eventuell durch poröse Thontellerchen von einander getrennt wurden³⁾, oder statt der Lämpchen die Metalle mit kupfer- und zinkvitriolhaltigem Leim überzogen und zusammengelegt wurden. Im letzteren Falle wirkt die Säule nur beim Erwärmen⁴⁾.

Warren de la Rue⁵⁾ legt auf eine glasierte Thonplatte ein dünnes Silberblech, darüber trockenes Chlorsilber, darauf eine Schicht von Agar-Agar mit 2 $\frac{1}{2}$ procentiger Salmiaklösung und darauf eine Zinkplatte. Man kann mehrere dieser Elemente über einander schichten, die Metalle verbinden und so eine Säule aus ihnen aufbauen.

1038 Eine Uebersicht der elektromotorischen Kräfte (E) der wichtigsten Ketten unmittelbar nach der Schliessung, sowie einige Zeit später (E_1), und der Widerstände derselben (R) bei gleichen Dimensionen in Quecksilbereinheiten zu letzterer Zeit geben die folgenden, nach der Poggen-dorff'schen Compensationsmethode ausgeführten Bestimmungen von Naccari⁶⁾.

	E	E_1	R
Daniell	100	96,0	0,8
Minotto	88'	94,4	2,2
Callaud	90	88,0	4,3
Siemens	96	93,6	6,0
Meidinger	95,2	96,0	6,2
M. Davy	135,2	128,0	2,9
Grove	171,2	162,4	0,7
Bunsen	174,2	168,2	0,7
Bunsen mit HNO_3 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	197,6	195,2	—

¹⁾ Popper, Zeitschr. f. Elektrotechn. 1887, S. 498; Beibl. 12, 265. —

²⁾ Trouvé, Mondes 33, 189, 1874; 44, 94, 1877. — ³⁾ Remak, Compt. rend. 55, 897, 1862. — ⁴⁾ Joule, Proc. liter. and phil. Soc. Manchester 1875, Vol. 5. — ⁵⁾ Warren de la Rue, L'ingénieur électricien 1, 37, 1886; Beibl. 10, 771. — ⁶⁾ Naccari, N. Cimento [2] 9, 44, 1878. Die Werthe lassen sich wegen mangelnder Angaben nicht ohne Weiteres auf Volts reduciren.

	E	E_1	R
Bunsen mit CrO_3	182,4	174,4	0,4
Grenet	176,8	157,6	3,6
Smee	120,0	71,3	0,5
Warren de la Rue	96,0	83,3	10,6
Leclanché	108,6	101,6	3,6
Koosen (HMnO_4)	213 — 195	—	—
Bunsen mit Königswasser	175 — 171	168,9	—
Bunsen mit HCl und MnO_2 (Leroux) . .	177,7	170,4	—
Bunsen mit NaClO_3 und H_2SO_4	164,6	103,0	—

Die schnelle Abnahme der Intensität des Stromes der Elemente mit 1039 einer Flüssigkeit, welche hauptsächlich durch die Verminderung ihrer elektromotorischen Kraft in Folge der Abscheidung des elektromotorisch wirkenden Wasserstoffs auf ihrer negativen Erregerplatte bedingt ist, haben wir schon früher hervorgehoben.

Auch der Widerstand dieser Elemente nimmt häufig mit dauernder Schliessung, namentlich bei stärkerer Stromintensität bedeutend zu, indem sich Gas-, Flüssigkeits- und eventuell feste Schichten auf der Oberfläche der elektronegativen Platte (z. B. der Kupferplatte eines Elementes Zink-Kupfer in verdünnter Schwefelsäure) niederschlagen, welche einen Uebergangswiderstand bedingen. Bestimmt man den Widerstand eines solchen Elementes nach den Methoden von Ohm oder Wheatstone, also bei stärkerer Stromintensität, oder nach der Methode von Waltenhofen¹⁾ (§. 506), so kann er im ersten Falle drei- bis viermal so gross ausfallen als im letzteren. Sind die Platten nicht durch ein poröses Diaphragma getrennt, so kann auch eine Abnahme des Widerstandes durch Ueberführung von Zink bis zur Kupferplatte eintreten¹⁾.

Bei den sogenannten constanten Elementen ändert sich ebenfalls, 1040 wenn auch viel langsamer, die Intensität der Ströme, indem sowohl die elektromotorische Kraft, als auch der innere Widerstand sich ändert.

Der Grund ist einmal die immer noch mehr oder weniger stark auftretende Polarisation in Folge von Abscheidung von Gasen, auch wohl von festen Ueberzügen, wobei zuweilen plötzliche Störungen auftreten können²⁾, namentlich bei Anwendung von Thonwänden, vermuthlich in Folge der elektrischen Endosmose; ferner wirken Konzentrationsänderungen der Lösungen, bezw. Neubildung von Salzen in ihnen; sodann die Veränderung ihres Widerstandes in Folge dieser Verhältnisse und des Widerstandes an ihrer Contactstelle im porösen Cylinder, Mischung und Diffusion der Lösungen durch letzteren; dann Niedersinken der gebildeten

¹⁾ v. Waltenhofen, Pogg. Ann. 134, 241, 1868. — ²⁾ Vgl. Hayes u. Trowbridge, Sill. J. [3] 30, 34, 1885; Beibl. 9, 744.

schwereren Lösungen und Aufsteigen der leichteren; endlich bei starken Strömen die Erwärmung der Elemente u. s. f.

Wie von vornherein einzusehen, hängen diese Störungen, soweit sie durch die elektrolytischen Processe bedingt sind, direct nicht sowohl von der Stromstärke als von der Stromdichtigkeit ab.

Im Allgemeinen nimmt in Folge der Polarisirung bei diesen Elementen die elektromotorische Kraft mit wachsender Intensität des durchgehenden Stromes ab, um so mehr, je weniger die Polarisirung vermieden ist. Dagegen nimmt der Widerstand mit abnehmender Stromintensität und mit wachsender Zeit zu ¹⁾

Je nach der Construction der Elemente, je nach der Quantität der verwendeten Lösungen und dem Abstände der Metallplatten von dem porösen Diaphragma, je nachdem sie horizontal über einander oder vertical neben einander angebracht sind, je nachdem das poröse Diaphragma durchlässiger ist oder nicht u. s. f., können sich diese sehr complicirten Verhältnisse sehr verschieden gestalten. Eine genauere Verfolgung derselben bietet demnach nur in vereinzelten Fällen für bestimmte Zwecke praktisches Interesse dar. Wir begnügen uns deshalb mit einigen kurzen Andeutungen.

1041 Für das Daniell'sche Element hat Petruschefsky ²⁾ einige derartige Daten festgestellt.

Der Widerstand der Ketten wurde durch Messung der Intensität ihres Stromes an einem Galvanometer nach Einschaltung eines Rheostaten in den Schliessungskreis bestimmt; die elektromotorische Kraft wurde nach der Fechner'schen Methode gemessen, indem in einem bestimmten Moment in die Schliessung ein grosser Widerstand und ein sehr empfindliches zweites Galvanometer eingeschaltet wurde. Die aus der Ablenkung der Nadel des letzteren bestimmte Intensität des Stromes entsprach dann direct der elektromotorischen Kraft.

Bei der Daniell'schen Kette nimmt der Widerstand zuerst ab, indem sich der Thoncyylinder mit den Lösungen vollständig tränkt. Später nimmt der Widerstand der Kette zu, indem sich die Kupfervitriollösung in Folge der Reduction des Kupfers verdünnt, und namentlich die verdünnte Säure um den Zinkcyylinder allmählich in Lösung von Zinkvitriol übergeht, die einen bedeutenderen Widerstand hat, als erstere. Aehnlich verhält es sich bei Anwendung von Kochsalzlösung statt der verdünnten Schwefelsäure, da auch die Lösungen der alkalischen Salze bei äquivalentem Salzgehalt im Allgemeinen besser leiten, als die Lösungen der Zinksalze. Zugleich wird durch die elektroendosmotischen

¹⁾ Vergl. auch Mazzotti, Atti di Torino 16, 1880, 19. Dec.; Beibl. 5, 529; Atti del R. Ist. Venet. [7] 1881; Beibl. 5, 608. Siehe auch Naccari und Bellati, l. c. Stepanoff, Journ. de Phys. 5, 260, 1876. — ²⁾ Petruschefsky, Bullet. de St. Petersbourg 11, 342, 1853 und 15, 336, 1857; vergl. auch Tyrtoff, Archives 4, 85, 1859.

Vorgänge das Volumen der Lösung an dem Zinkblech vermindert, indem der Strom die Flüssigkeit durch die Thonwand zu dem Kupfercylinder hinführt. Die dadurch entstehende Niveaudifferenz bringt gleichfalls eine Vermehrung des Widerstandes hervor. Hält man die Flüssigkeit in der Abtheilung, aus der sie in die andere Abtheilung des Elementes übertritt, auf constantem Niveau, so bleibt die Intensität des Stromes viel beständiger.

Die elektromotorische Kraft nimmt von Anfang an allmählich ab, meist langsamer als der Widerstand, wodurch die Stromintensität steigt. Diese Abnahme ist bedingt einmal durch Oberflächenänderungen der Metallplatten der Kette, durch Veränderung der Concentration der Kupferlösung, in welche auch allmählich von der Zinkseite des Thoncylinders verdünnte Säure oder Zinkvitriollösung, oder die sonst den Zinkcylinder umgebende Flüssigkeit eintritt, wodurch sich auch zuletzt Zink auf dem Kupferblech abscheiden kann; dann auch, wenn die Kette längere Zeit gewirkt hat, und die Kupferlösung am Kupfer ziemlich erschöpft ist, durch die nicht mehr vollständige Beseitigung der Polarisation, indem sich nun Wasserstoff am Kupferblech ausscheidet. — Diffundirt die Kupferlösung zum amalgamirten Zinkcylinder, so fällt auf demselben Kupfer nieder, es bildet sich Kupferamalgam, und auch hierdurch kann sich die elektromotorische Kraft vermindern.

Je grösser der Widerstand des gesammten Schliessungskreises des Elementes ist, desto langsamer gehen die durch den elektrischen Strom im Elemente erzeugten Veränderungen vor sich, desto langsamer ändert sich daher auch die Intensität seines Stromes.

Wird, wie in Eisenlohr's Elementen, die Schwefelsäure des Daniell'schen Elementes durch die schlechter leitende Weinsteinlösung ersetzt, so bleibt die Intensität des Stromes constanter, als die der gewöhnlichen Daniell'schen Elemente, selbst wenn in beiden Fällen die Stromintensität durch Einfügung entsprechender Drahtlängen auf den gleichen Werth gebracht wird. Dies rührt wohl daher, dass hier die Bildung von Zinksalz den Widerstand nicht so sehr vermehrt, als bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure.

Beim Grove'schen Element, welches durch einen erheblicheren Widerstand geschlossen ist, gegen den der des Elementes klein ist, nimmt nach Fromme¹⁾ die Stromstärke allmählich zu. Das Element mit Schwefelsäure von 1,1 specif. Gew. liefert bei Widerständen zwischen 20 und 5 S.-E. den stärksten Strom bei Anwendung von Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4, da die elektromotorische Kraft mit abnehmender Concentration der Salpetersäure wenig abnimmt, die Leitungsfähigkeit aber bis zur Concentration von etwa 30 Proc. zunimmt. Indess sind die Differenzen für gewisse Concentrationsdifferenzen klein, entsprechend dem

¹⁾ Fromme, Wied. Ann. 8, 326, 1878; 18, 552; 19, 86, 300, 1883. Gef. Originalmittheilung.

Leitungsvermögen der Säuren und der geringen Aenderung der elektromotorischen Kraft zwischen dem Gehalt der Säure von 96 und 40 Proc. HNO_3 .

- 1042 Die weiteren Resultate von Fromme über das Verhalten der nach der Art Grove-Bunsen'schen Kette mit Salpetersäure und Bunsen'scher Chromsäuremischung zusammengesetzten Ketten fassen wir wegen ihres vielfachen Gebrauchs hier übersichtlich zusammen, bezeichnen mit PtCr, PtS, PdCr, PdS u. s. f. die mit Bunsen'scher Chromsäuremischung oder mit Salpetersäure beladenen Ketten, mit $E(\text{PtCr})$. . . ihre elektromotorischen Kräfte. Verd. und conc. giebt die Anwendung verdünnter und concentrirter Lösung an.

Bei geöffneter Kette ist $E(\text{PtCr}) = E(\text{PtS conc.})$; dagegen ist $E(\text{PtCr verd.}) < E(\text{PtS conc.})$.

Bei geschlossener Kette ist $E(\text{PtCr}) < E(\text{PtS conc.})$, selbst bei sehr kleiner Stromdichte. Mit zunehmender Stromdichte nimmt $E(\text{PtCr})$ continuirlich ab, ist für gewöhnliche Fälle etwa nur $0,7 E(\text{PtS conc.})$, sinkt aber noch weiter. Zugleich sinkt $E(\text{PtS})$ mit der Verdünnung von S nicht viel stärker, als bei geöffneter Kette. $E(\text{PtCr})$ nimmt bei jeder Stromdichte nach der Schliessung sehr langsam, $E(\text{PtS})$ nur bei mittleren Stromdichten sehr schnell bis zu einem Minimum ab und steigt dann wieder bis zu einem Maximum¹⁾, welches bei $E(\text{PtCr})$ immer kleiner ist, als die elektromotorische Kraft des Elementes vor dem Schlusse, bei $E(\text{PtS})$ dieselbe fast erreicht. Ist die Stromdichte klein, so ist $E(\text{PtS})$ von Anfang an constant, ist sie sehr gross, so fällt die Periode der Zunahme fort.

Je grösser die Stromdichte am Platin, desto kleiner ist das Maximum in beiden Fällen, und wird bei PtCr um so schneller, bei PtS um so langsamer erreicht, desto grösser ist auch in beiden Fällen die folgende Zunahme, während bei PtCr der erreichbare Maximalwerth sinkt, bei PtS nur wenig mit wachsender Stromdichte abnimmt.

Erschütterungen beeinflussen $E(\text{PtCr})$ nur bei grösserer Stromdichte, bei mittlerer nimmt erst E zu, dann ab, und steigt dann wieder; bei sehr kleiner und sehr grosser erlangt E nach der momentanen Zunahme fast den früheren Werth. Bei $E(\text{PtS})$ ist beim Erschüttern die Abnahme bei mittleren, die Zunahme bei sehr grossen Stromdichten bedeutend, nur bei kleinen Null.

Sowohl $E(\text{PtCr})$ wie $E(\text{PtS})$ nimmt bei plötzlicher Verminderung des Widerstandes im Schliessungskreise erst ab und dann zu. — Bei Vermehrung des Widerstandes nimmt E in beiden Fällen erst zu, dann ab, bei PtS nur, wenn der anfängliche Widerstand nicht zu klein gewesen ist, wobei sich nur eine Zunahme zeigt. Bei PtCr ist der erreichte constante Werth grösser, als wenn das Element nur mit dem constanten grösseren Widerstande geschlossen wäre, bei PtS ist er nicht grösser. Gegen Erschütterungen ist PtCr nachher unempfindlich, PtS bleibt empfindlich.

Beim Oeffnen wird allmählich derselbe Werth von E, wie vor dem Schlusse, erreicht; bei PtS beschleunigen Erschütterungen die Zunahme, bei PtCr nicht.

Bei neuem Schluss wiederholt sich das Verhalten annähernd, wie bei der ersten Schliessung, nur bei PtS weniger deutlich; das Minimum liegt bei PtCr tiefer, als beim ersten Schluss, bei PtS nach einer Erschütterung ebenso tief wie bei jener.

Beim Erwärmen ändert sich der Verlauf von $E(\text{PtCr})$ nicht, bei $E(\text{PtS})$ steigt das Minimum, und wird schneller erreicht.

Gasentwicklung erscheint am Platin bei PtCr andauernd bei grosser, nicht bei niederer Stromdichte; bei PtS nur in der Periode der Abnahme,

¹⁾ Für Chromsäuremischung schon von Buff beobachtet; Ann. d. Chem. u. Pharm. 101, 14, 1857.

nicht in der Zunahme. Bei grosser Stromdichtigkeit, wo keine Zunahme eintritt, entwickelt sich bei PtS permanent Gas.

Wasserstoffgehalt des Platins schwächt die Erscheinungen.

Wird Chromsäure statt der Bunsen'schen Mischung verwendet, so nimmt die elektromotorische Kraft des geöffneten Elementes wenig, die des geschlossenen bis zu einem Minimum stark ab. Zusatz von Schwefelsäure bewirkt dann wieder eine Zunahme.

Palladium, Gold und Gaskohle in der Chromsäurelösung zeigen nur eine kleine Abnahme von E beim Stromschluss, nicht eine Zunahme danach; in Salpetersäure verhalten sich die drei Metalle, auch Aluminium, wie Platin; ebenso letzteres in Chromsäurelösung.

Die aus den grössten und kleinsten Werthen der Intensität berechneten elektromotorischen Kräfte der Grove'schen und Bunsen'schen Kette stehen in folgendem Verhältniss: mit Salpetersäure 100, mit Chromsäurelösung 70 und 104, während sie nach elektrometrischen Messungen vor der Schliessung etwa 100 (in einem Falle, vielleicht bei unreinem Platin, 97,5, in einem anderen etwas mehr als 100) und 104 sind.

Als Ursache der Erscheinungen sieht Fromme die bedeutende Occlusion des Wasserstoffs im Platin an. Das an demselben entwickelte Gas wird, wenn das Platin nicht schon Wasserstoff enthält, von der Salpetersäure bei starker Concentration und bei geringer Stromesdichte völlig, bei grösserer nur partiell oxydirt, also im letzteren Falle zum Theil occludirt, wodurch die elektromotorische Kraft abnimmt. Bei schwächerem Strome wird weniger Wasserstoff abgeschieden, auch kann der Wasserstoff im gesättigten Platin nicht mehr occludirt werden, das Minimum der elektromotorischen Kraft ist erreicht, wobei aller Wasserstoff oxydirt wird. Indem Fromme hypothetisch annimmt, dass die elektromotorische Kraft des Platins durch eine freie Schicht von Wasserstoff bedeutend geändert wird, durch occludirten Wasserstoff nicht, kann nach ihm, wenn ersteres in das Platin hineinwandert, die elektromotorische Kraft wieder zunehmen.

Beim Erschüttern wird ein Theil der freien Wasserstoffschicht bei grosser Stromesdichte fortgeschafft, die Kraft steigt; bei geringer tritt der Wasserstoff aus dem Platin hervor und die Kraft sinkt. Mit Erhöhung der Temperatur der Salpetersäure nimmt ihre depolarisirende Wirkung zu.

Bei der Chromsäurelösung bildet sich Chromoxyd, welches sich nach Fromme ¹⁾ mit Platin verbinden, was übrigens sonst noch nicht bekannt ist, und dadurch die Absorption des Wasserstoffs ändern soll, wodurch sich die Abweichungen zwischen dem Verhalten der Chromsäurelösung und Salpetersäure erklären sollen ²⁾.

¹⁾ Wir müssen uns hier auf einige Andeutungen beschränken, und in Betreff des Weiteren auf die Originalabhandlung verweisen. — ²⁾ Weitere Angaben über die Bunsen'sche Kette s. Ledebour, Lum. électr. 27, 356, 1888; Beibl. 12, 486. Sehr hübsche graphische Darstellungen über die Wirksamkeit der Säulen in ihrer Abhängigkeit vom äusseren Widerstande, dem der Elemente und ihrer Zahl u. s. f. sind von Gariel gegeben (L'Électricien 1881, 15 Avril).

B. NICHTLEITER.

Erstes Capitel

I. Elektrizitätserregung bei Berührung von Nichtleitern mit Nichtleitern und mit Leitern.

1043 Wird bei der Berührung schlechter Leiter mit guten oder schlechten Leitern Elektrizität erregt, so ist sie doch direct viel unsicherer nachzuweisen, als die beim Contact der Metalle. Die an einander gebrachten Körper berühren sich stets nur an relativ wenigen Stellen direct, an denen sich die durch die elektrische Scheidungskraft getrennten Elektricitäten anhäufen. In den Nichtleitern werden sie von diesen Punkten nicht fortgeleitet und erlangen daselbst schon in sehr kleinen Mengen eine so grosse Dichtigkeit, dass die der Scheidungskraft entsprechende Potentialdifferenz hergestellt ist. Ist der eine der beiden Körper ein Leiter, so können auch in ihm sich nicht grössere Quantitäten verbreiten, als an den Contactstellen im Nichtleiter mit entgegengesetztem Vorzeichen angehäuft sind.

1044 Die älteren Versuche, analog den Volta'schen Fundamentalversuchen die Elektrizitätserregungen durch Aufdrücken von Metallplatten auf verschiedene pulverförmige und getrocknete Substanzen zu bestimmen, konnten deshalb nur wenig befriedigende Resultate ergeben. Häufig blieb dabei Pulver an der abgehobenen Platte hängen oder dieselbe wurde mit der Hand ableitend berührt, wodurch Fehlerquellen eintraten. So wurden bei den Versuchen von Davy ¹⁾ Kupfer, Zink, Zinn positiv bei Berührung mit Säuren, z. B. Bernsteinsäure, Borsäure, Phosphorsäure, negativ bei Berührung mit Alkalien und Erden, z. B. Kalk; sie blieben unelektrisch bei Berührung mit neutralen Salzen.

Als Fechner ²⁾ von einer geglätteten Schwefelplatte eine Kupfer- oder Zinkplatte nach Berührung mit der Hand möglichst ohne Reibung

¹⁾ Davy, Ann. de Chim. 63, 230, 1807. Gehler's Wörterb. 4, 618. —

²⁾ Fechner, Galvanismus, S. 21, 1829.

abhob, wurden letztere positiv, die Schwefelplatte negativ; beim Abheben von Kreide ebenso, aber schwächer positiv; beim Abheben von Glas und isländischem Spath negativ u. s. f. Ebenso fand Munk¹⁾, als er in einen hohlen Papiercylinder schlecht leitendes Quecksilberoxydul brachte, ihn auf eine Zinkplatte stellte und sie erwärmte, um den Cylinder zu trocknen, dass beim Auflegen einer feuchten Papierscheibe auf den Cylinder und Andrücken an eine Kupferplatte letztere negativ wurde. Derselbe Versuch gelang auch, nur mit schwächerer Elektricitätserregung, ohne Anwendung des Papiers. Feuerstein verhielt sich ebenso. Freilich ist schwer zu entscheiden, ob nicht bei allen diesen Versuchen zurückbleibende Feuchtigkeit die Elektricitätserregung bedingt.

Nach Versuchen von Hoorweg²⁾ werden im Allgemeinen die in 1045 der folgenden Horizontalreihe stehenden Körper bei Berührung mit den in der Verticalreihe befindlichen:

	Schwefel	Kautschuk	Schellack	Messing	Siegellack	Wachs	Papier
Schwefel . . .	0	+	+	+	+	—	
Kautschuk . .	—	0	+	+	+	+	
Schellack . .	—	—	0	—	+	—	
Messing . . .	—	—	+	0	—	+	+
Siegellack . .	—	—	—	+	0	+	
Wachs	+	—	—	—	—	0	
Papier				—			

Diese Körper lassen sich nicht in eine Spannungsreihe ordnen. — Auch hier können indess einzelne Körper, Papier, Kautschuk, Feuchtigkeit auf ihrer Oberfläche festhalten.

Direct lässt sich die Elektricitätserregung hierbei zeigen, indem man 1046 eine elektrisirte Aluminiumhalbnadel mit Spiegel (von einem Quadrantenelektrometer) über der Trennungsfläche einer auf Seidenfäden ruhenden, halb aus einem, halb aus einem anderen Isolator bestehenden Platte (vgl. S. 197, Fig. 77) aufhängt. Die Nadel schlägt nach der einen Seite aus, wobei man hinlängliche Zeit zu warten hat, bis die durch zufällige Berührungen bedingten Ladungen verschwunden sind. So ist Glas positiv gegen Wachs, Harz, Paraffin, Schwefel; Schwefel gegen Zink und Vulcanit. Hängt man ebenso in ein Thomson'sches Quadrantenelektrometer, dessen Quadranten entgegengesetzt geladen sind, eine halb aus Glas, halb aus Siegellack bestehende Nadel, so erweist sich nach 10 Tagen die Glashälfte positiv, die Siegellackhälfte negativ³⁾.

Bei einigen quantitativen Versuchen bringen Ayrton und Perry⁴⁾ 1047 in ein mit heissem Oel umgebenes Luftbad einen flachen kupfernen Teller,

¹⁾ Munk af Rosenschöld, Pogg. Ann. 35, 57, 1835. — ²⁾ Hoorweg, Wied. Ann. 11, 144, 1880. — ³⁾ Jos. Thomson, Proceed. Roy. Soc. Lond. 25, 169, 1876; Phil. Mag. [5] 3, 389; Beibl. 1, 404, 1877. — ⁴⁾ Ayrton u. Perry, Proceed. Roy. Soc. Lond. 27, 219, 1878; Beibl. 3, 495.

auf welchem auf drei kleinen Glasstücken von 0,191 cm Dicke eine Zinkplatte von 12,8 cm Durchmesser ruht. Letztere ist durch einen aus dem Luftbade herausgeführten Streifen von gleichem Metall und einen Draht mit dem Elektrometer verbunden. Das von dem Spiegel des Elektrometers reflectirte Bild eines erleuchteten Spaltes fällt auf eine mit Papier bedeckte horizontale rotirende Walze und seine Lage wird durch einen Bleistift markirt, um so die zeitlichen Aenderungen der Ladung kennen zu lernen.

Befand sich Paraffin zwischen den Platten, so zeigte sich bei hoher Temperatur eine Ladung, die bei Vergleichung mit einem Element von Latimer Clark sich bei einigen Graden über dem Schmelzpunkt zu 0,73 bis 0,75 Volts ergab und von Temperaturänderungen wenig beeinflusst wurde. Bei Anwendung von getrockneter Guttapercha stieg mit wachsender Temperatur die elektromotorische Kraft bis etwa 0,789 Volts. Ebenit gab nur eine Ladung bei seiner Zersetzung in der Hitze, Kautschuk bei 190° eine elektromotorische Kraft von etwa 0,17, bei 100° von 0,36 Volts; Schellack von 28° aufsteigend eine fast constante elektromotorische Kraft von 1,12 Volts. — Die hier beobachteten Spannungen sind gleich der Summe der Spannungen $\text{Cu}|\text{K} + \text{K}|\text{Zn}$, wo K die zwischengebrachten Körper darstellt. Letztere wirken entweder wie jeder metallische Leiter, so dass z. B. die Potentialdifferenz bei Anwendung von Paraffin und Guttapercha nahe der zwischen Zink und Kupfer direct ist; oder sie enthalten durch den elektrischen Strom zersetzbare Bestandtheile oder Unreinigkeiten, wo sich ganz andere Werthe ergeben.

1048 Auch die folgenden Erscheinungen beruhen auf der Elektricitätserregung beim Contact und der Trennung heterogener Körper.

Schmilzt man Pech ¹⁾, Schwefel, Wachs oder Harze in Glasgefäßen und lässt sie erstarren, so erweisen sie sich nachher negativ elektrisch ²⁾. Metallschalen erhalten dabei verschiedene Ladungen ³⁾. Blei, Zinn, Zink in Glasgefäße gegossen und erstarrt, sind nach dem Herausnehmen negativ ⁴⁾, ebenso Chocolate beim Erstarren in Zinnformen ⁵⁾; ein Platin-tiegel, in dem geschmolzenes schwefelsaures Kupferoxydkali sich beim Erstarren zusammenzieht, ist positiv ⁶⁾. Nur allein für sich geschmolzene und erstarrte Substanzen, z. B. eine am einen Ende erweichte Siegellack- oder Harzstange u. s. f., geben dagegen keine Elektricität ⁷⁾. (Vgl. auch die Versuche von Hankel im Capitel Thermoelektricität.)

1049 Für messende Versuche befestigte Becquerel ⁸⁾ in der Drehwage an einer durch den Deckel hindurchgehenden verticalen, abgeleiteten

¹⁾ Hawksbee, Physico-mechanical Experiments, p. 99, 1709. — ²⁾ Gray, Phil. Transact. 1732, p. 285. — ³⁾ Aepinus, Tentamen theoret. electr. p. 66, 1738. — ⁴⁾ Wilcke, Abh. der schwed. Akad. für das Jahr 1769, deutsch von Kästner, S. 321, 1772. — ⁵⁾ Henley, Cavallo compl. treatise 1, 8. Riess, Reibel. 2, 402. — ⁶⁾ Böttger, Pogg. Ann. 50, 43, 1840. — ⁷⁾ Beccaria, Eletticismo artif.; auch van Marum u. Troostwyk, Journ. de phys. 33, 248, 1788. — ⁸⁾ Becquerel, Traité d'électr. 2, 100, 1834.

Kupferröhre einen horizontalen Kupferring, gegen welchen glatte oder polirte Krystallplatten u. s. f. durch einen zweiten unteren Ring von 2 cm Durchmesser mittelst dreier Schrauben gegengepresst wurden. Conaxial zur Kupferröhre ging durch den Boden der Drehwage eine Glasröhre, welche oben eine dünne Korkscheibe trug und von unten durch einen hoch und nieder zu stellenden, andererseits verschieden belasteten Hebel gehoben wurde, so dass die Korkscheibe mit verschiedenem Druck gegen die Krystallplatte gedrückt wurde. Nach der Trennung derselben wurde mittelst eines Charniers die Korkscheibe mit ihrer Fläche vertical gestellt und so dem unelektrischen oder vorher schon geladenen Probescheibchen von Rauschgold gegenübergebracht. Nach Bestimmung der Trennungsgeschwindigkeit, bei der das Maximum der Elektricitäts-erregung erzielt wurde, waren bei derselben die Ladungen L dem Druck D nahezu proportional. So war z. B. beim Andrücken der Korkscheibe an eine Kalkspath- oder Schwerspathplatte

Kalkspath					Schwerspath				
D	1 kg	2	3	4		2	3	4	6
L	—	3,4	4,6	6	D	2,1	3,1	4,2	6,1

Aehnliche Resultate zeigten Hyalin und Gyps, von denen letzterer eine etwa dreimal schwächere Ladung gab als Kalkspath.

Vermindert man während des Aneinanderliegens der Scheiben den Anfangsdruck, so sinkt die Spannung nach der Trennung nicht sofort auf den dem niederen Druck entsprechenden Werth, so dass die Erregung nicht thermischen Ursprungs sein kann.

Da bei wachsendem Druck immer mehr Stellen der Korkscheibe mit der Krystallplatte in Contact kommen, so muss die Ladung der ersteren dabei wachsen, indess dürfte sie bei höheren Drucken ein Maximum erreichen.

Drückt man eine an einem isolirenden Glas- oder Schellackstabe befestigte Metallplatte auf eine Stelle eines Nichtleiters, z. B. einer Ebonitscheibe, hebt sie ab und untersucht sie an einem Elektroskop, so erweist sie sich nur sehr schwach geladen. Diese Ladung kann indess bis zu einem Maximum verstärkt werden, wenn man die Platte wiederholt auf frische Stellen des Nichtleiters drückt, an denen von Neuem die elektrische Scheidungskraft wirkt. Das Maximum ist erreicht, wenn bei der letzten Berührung das Potential in der nichtleitenden Platte Null wird, und die Potentialdifferenz zwischen der Elektricität in der Metallplatte und in dem unelektrischen Nichtleiter gleich ist der durch die elektrische Scheidungskraft für sich erzeugten Potentialdifferenz. Wäre die Berührung hierbei genau dieselbe, wie beim ersten Contact, so erhielte die leitende Platte die doppelte Ladung wie anfangs. Da aber die Zahl der einander berührenden Punkte sich bei jedem Contact ändert, mithin auch die Elektricitätsvertheilung, so ist dies nie vollkommen zu erreichen.

Insofern die Reibung eines Körpers an dem anderen wesentlich in einer Aenderung ihrer Contactstellen besteht, kann durch dieselbe eine gleiche Steigerung der elektrischen Ladung wie bei wiederholten Contacts hervorgerufen werden. Neben der Arbeit, welche der Wärmeerzeugung bei der Reibung äquivalent ist, würde noch eine Arbeit verbraucht, welche an den auf einander folgenden Contactstellen der Trennung der in den einander berührenden Körpern erzeugten Elektricitäten entspricht. Inwiefern dabei die Reibungswärme selbst das elektromotorische Verhalten der Körper beeinflusst, ist vorläufig eine secundäre Frage.

1051 In der That zeigen sich bei der Elektricitätserregung durch Reibung ganz ähnliche Verhältnisse, wie beim Contact heterogener Körper.

Zunächst entwickeln sich ebenso wie beim Contact gleiche Mengen der beiden entgegengesetzten Elektricitäten.

Sodann ist die Verbreitung der Elektricitäten auf den geriebenen Körpern *cet. par.* dieselbe, wie wenn sie mit der Reibungsfläche nur in Contact waren.

Dies lässt sich aus folgenden Versuchen von Riess ¹⁾ ableiten:

Riess schob in eine Glasröhre einen mit einer Ledermanschette versehenen Messingstempel ein, der an einem Ende eines langen, mit einem Glasgriff versehenen Metallstabes angebracht war. Wurde der Stempel nur um seine Axe gedreht, so erwies sich der Metallstab unelektrisch. Wurde die Röhre aus zwei Längshälften gebildet, und wurden sie von dem Stempel abgehoben, so waren sie positiv, der Stempel negativ elektrisch. — Stellte Riess ein mit Quecksilber gefülltes Glas mit kupfernem Boden auf ein Bohnenberger'sches Elektroskop und senkte in das Quecksilber eine Stange von Glas, Kautschuk, so gab dem obigen Verhalten entsprechend das Elektroskop keinen Ausschlag, obgleich das Quecksilber sich sowohl an der eingesenkten Stelle wie auch an dem Glase rieb, wohl aber beim Herausheben der Stange, die auch für sich geprüft eine dem Quecksilber entgegengesetzte Ladung zeigte.

Wie bei den Volta'schen Fundamentalversuchen bleibt also auch die bei der Reibung erzeugte Elektricität fast ausschliesslich an der Contactstelle der geriebenen Körper. In dem vorliegenden Falle tritt dies um so mehr ein, als die auf dem Nichtleiter erregte Elektricität völlig auf die Contactstelle beschränkt ist und somit eine um so grössere Anziehung, auf die in dem Leiter erregte daselbst ausübt.

1052 Wurde ein mit Leder überbundener, unten flacher Metallcylinder in Form eines Gewichtsstückes von etwa 40 cm Durchmesser oben an einem mit Schellack überzogenen Glasstabe befestigt, auf eine grosse Ebonitplatte gesetzt, um etwa 3 cm fortgezogen, seine Ladung am Sinuselektro-

¹⁾ G. W. auf Grund der Versuche von Riess, Berliner Monatsber. 1876, S. 301; Abhandl. 2, 170; Pogg. Ann. 160, 588, 1877.

meter geprüft, wurde er dann auf eine frische Stelle der Ebonitplatte gestellt, wieder 3 cm fortgezogen u. s. f. und so n mal an verschiedenen Stellen, so wuchsen die Ablenkungen des Sinuselektrometers A wie folgt:

	$n =$	1	2	4	8
I.	$A =$	1	1,45	1,67	1,93

Bei directem Fortschieben des reibenden Gewichtes um 8×3 cm ergab sich sofort der letztere Werth. Bei weiteren Reibungen änderte er sich nicht mehr bedeutend. Bei einem anderen Versuch, wo das Gewicht mit Blei belastet war und dasselbe um 1×3 , 8×3 und 144×3 cm fortgeschoben wurde, waren die Ablenkungen 1, 1,93 und 2,38.

Beim Hinführen des Reibers über eine grössere unelektrische Stelle der geriebenen Fläche steigt also die in ersterem angehäuften Elektricitätsmenge bis zu einem Maximum, ganz entsprechend den Ausführungen des §. 1050.

Wird der Reiber immer wieder auf derselben, also bereits elektrisirten Stelle der Ebonitplatte um 3 cm vorwärts geschoben, so erreicht er eine viel kleinere Ladung, als wenn er über immer neue unelektrische Stellen hingeführt wird. So war in diesem Falle bei gleichen Verhältnissen wie in der Reihe I:

	$n =$	1	2	4	8
II.	$A =$	1	1,14	1,14	1,09

Aehnliches ergab sich, als der Reiber um 1-, 2-, 4-, 8 mal 60 Grade um seine Axe gedreht wurde. Die Elektricitätsmengen in ihm waren 7,6, 7,3 8,1, 7,0. Auch dies entspricht völlig den Verhältnissen beim Contact. Die Differenzen der Zahlen können von der Ungleichheit der Grösse und Beschaffenheit der wirklich zur Berührung kommenden Stellen herühren.

Wird der Reiber während des Hinüberführens über verschieden 1053 lange Strecken der Unterlage oder bei wiederholten gleichen Reibungen an verschiedenen Stellen derselben abgeleitet, sodann isolirt und am Elektrometer geprüft, so zeigt er nahe gleiche Ladungen. Es folgt dies daraus, dass durch die Ableitung das Potential im Leiter Null wird, also in Folge der Contactwirkung in dem Nichtleiter wieder das gleiche Potentialniveau, mithin auch die gleiche Elektricitätsmenge erregt wird.

Wird der Reiber isolirt über die Fläche in einzelnen Reibungen oder in einem grösseren Zuge hingeführt, wo er sich also während der Reibung mit einer immer grösseren Elektricitätsmenge ladet, dann am Ende seiner Bahn abgeleitet, isolirt abgehoben und geprüft, so erweist er sich immer schwächer elektrisch. So war z. B.:

$$n = 1, 4, 8, 24, A = 15,3, 9,2, 3,0, 1,2^0.$$

Da hierbei das Potential im Nichtleiter allmählich auf Null sinkt, kann bei der Ableitung auch im Leiter nur immer weniger Elektricität zurückbleiben.

Bei verschiedener Belastung des Reibers (mit 483 und 868 g) ergaben sich keine sicheren Resultate; einmal erhielt man bei geringerer, das andere Mal bei grösserer Belastung grössere Elektricitätserregungen. Der Grund liegt in zufälligen Aenderungen der Contactfläche.

1054 Nach derselben Methode hat Riecke ¹⁾ meist rechteckige Platten von Bernstein, Glas, Hartgummi, Holz, Nickel, Schellack, Schwefel in der Mitte an einem Stiel befestigt und mit ansteigendem Druck und geeigneter Geschwindigkeit eine abgemessene Strecke über eine Unterlage, mehrere Lagen von Flanell, Seide, Katzenpelz von 83 cm Länge und 11 cm Breite, die zwischen zwei horizontalen Rollen eingespannt waren und auf einer Glasplatte auflagen, hinweggeführt. Ihre Ladung wurde durch Annäherung an ein Goldblattelektroskop bestimmt, dessen Metallhülle von zwei gegenüberliegenden Glasplatten durchbrochen war, durch welche das Bild der Blättchen mittelst einer Linse auf eine Scala projicirt wurde. Das Elektroskop war durch Vergleichung mit einer Drehwage auf absolutes Maass geacht.

Unter der Annahme, dass die erregten Elektricitätsmengen proportional den Oberflächen des Reibers und der geriebenen Fläche sind und sich nach dem für die Zerstreuung der Elektricität in der Luft geltenden Gesetze wieder ausgleichen, ergab sich bei einer relativ kleinen Platte von der Lage l und Breite b die elektrische Dichtigkeit ε auf der Oberfläche der Platte durch die Formel

$$\varepsilon b l \frac{a}{d} \left(1 - \frac{l^2 + b^2}{8 d^2} \right) = 96 A$$

und für eine kreisförmige Platte vom Radius a

$$\varepsilon \pi r^2 \frac{a}{d} \left(1 - \frac{r^2}{4 a^2} \right) = 96 A,$$

wo d der Abstand der Platte von der Mitte der Kugel des Elektroskops, a der Halbmesser derselben, A der Ausschlag der Goldblättchen ist.

Aus den Versuchen folgt, dass die durch Reibung erzeugte maximale elektrische Dichtigkeit um so kleiner ist, je grösser die Fläche des Reibers ist.

Sodann sind die maximalen Dichtigkeiten bei Reibern von 5 qcm Oberfläche bei allen Körpern, welche mit Wolle und Seide negativ elektrisch werden, mit ersterer grösser als mit Seide. Glas dagegen, welches bei der Reibung mit jenen Körpern positiv elektrisch wird, verhält sich umgekehrt. Die Reihe der als Reiber benutzten Körper nach der bei gleicher reibender Fläche erreichten Dichtigkeit ist bei Wolle und Seide mit einer Ausnahme die gleiche. Die Spannungsreihe ist demnach gegen Wolle

¹⁾ Riecke, Wied. Ann. 3, 414, 1878; 42, 465, 1891.

Glas	Wolle	Seide	Hartgummi	Bernstein
2,95 (2,65)	0	0,23	3,90 (4,82)	4,18 (4,60)
	Schwefel	Schellack	Siegellack	
	5,48	5,57	5,70	

Die in Klammern stehenden Zahlen gelten für andere Sorten der untersuchten Körper.

Mit wachsender Reibungsstrecke nimmt die Ladung nach einer Formel $A = A_{\infty} (1 - e^{-s/\alpha})$ zu, wo A_{∞} der Ausschlag bei unendlich langer Reibungsstrecke, α die von der Platte zu durchlaufende Strecke ist, damit die Ladung 67 Proc. des Maximums beträgt.

α ist für Bernstein 40 cm, Glas 290, Hartgummi 22 (29), Holz 52, Nickel 32, Schellack 31, Schwefel 60, Siegellack 39 ¹⁾).

Schon ältere Versuche von Péclet ²⁾ zeigen, dass die Ladung an 1055
einander geriebener Körper bis zu einem Maximum von den äusseren Versuchsbedingungen unabhängig ist und nur durch die Natur der einander berührenden Stoffe bestimmt wird.

Auf den Cylinder einer Cylinderlektrisirmaschine drückt ein durch zwei verticale Leitstäbe am seitlichen Gleiten behindertes und mit Gewichten belastetes Reibzeug. Von den Aufsaugkämmen führt ein Draht zu einem in einer Glasröhre isolirten horizontalen, am Ende in einen dünnen Stahldraht mit Metallknopf auslaufenden Metallstab. Am Stahldraht hängt frei in der Luft ein Elektroskop, bestehend aus zwei neben einander hängenden, unten mit Korkkugeln versehenen Strohhalmen, von denen der eine in verticaler Lage festgestellt ist, der andere sich in der zum Stahldraht senkrechten Ebene drehen kann. Die Ablenkung wird während der Drehung des Cylinders von Minute zu Minute an einem auf die Glasröhre aufgeschobenen Theilkreis durch eine entfernte Oeffnung hindurch beobachtet. Die Versuche wurden mit verschiedenen Reibzeugen, Papier, verkupferten, versilbertem Papier, Blei, Wachstaffet, Seide, Hammelfell, schwarzem Sammet, auch mit den zwei letzten Stoffen und einem Harzcylinder angestellt, auch bei verschiedenen schweren Kugeln des Elektroskops, um sich von den Ablenkungen selbst unabhängig zu machen. Die Resultate waren ziemlich constant.

Bei längerem Gebrauch stieg die Ablenkung des Elektrometer- 1056
pendels bis zu einem je nach der Natur des Reibzeuges verschiedenen,

¹⁾ Ist u die Reibungsgeschwindigkeit, q der Zerstreuungscoefficient bei der Berührung zwischen Reiber und Reibzeug, k ein der elektrischen Spannung zwischen den sich berührenden Flächen proportionaler Coefficient, so sollte die Dichtigkeit an der Oberfläche nach unendlicher Reibung $E_{\infty} = ku/q$, $\alpha = u/q$. also $E_{\infty}/\alpha = k$, nach Riecke gleich einer Constanten sein. Dieses Resultat bewährt sich durch diese Versuche nicht. — ²⁾ Péclet, Ann. de Chim. et Phys. [2] 57, 337, 1834.

nachher constant bleibenden Maximum, indem sich das Reibzeug dem Cylinder allmählich anpasste, bezw. eine höhere Temperatur annahm. Bei verschiedenen Geschwindigkeiten des Cylinders (1 bis 8), verschieden starken Belastungen des Reibzeuges (1 bis 10,2 kg), verschiedener Oberfläche (40 und 144 qcm), verschiedener Dicke (1 bis 40 Stanniol- oder 1 bis 11 Taffetblätter u. s. f.) desselben, auch bei rollender und gleitender Reibung war die zu erzielende Ladung am Elektrometer nahezu die gleiche. Nur bei kleinen Geschwindigkeiten und geringen Drucken zeigte sich eine Abnahme, die wohl auf äussere Verluste zu schieben ist, ebenso bei sehr vielen Lagen der das Reibzeug bildenden Platten und stärkerer Krümmung seiner Contactfläche, wobei indess der Austausch der dem Cylinder ertheilten Elektricität mit der des Reibzeuges an ihrer Trennungsstelle einen secundären Einfluss ausübt.

1057 Hiernach können wir nicht umhin, den Ursprung der bei der Reibung entwickelten Elektricität als identisch mit dem der Elektricität bei der einfachen Berührung heterogener Körper anzusehen, so lange, als nicht zwingende Gründe für die gegentheilige Annahme aufgefunden werden. Wenn sich zuweilen abweichende Resultate beim Reiben und Berühren der Körper ergeben, wenn z. B. Messingplatten beim Reiben auf gefirnisster Seide sich positiv, beim Aufsetzen auf dieselbe negativ laden ¹⁾ u. s. f., so ist dies kein Beweis gegen die erwähnte Uebereinstimmung, sondern kann auf sehr geringen Oberflächenänderungen beruhen (siehe den folgenden Paragraphen).

1058 Die Versuche über die Elektricitätserregung durch Reibung sind insofern sehr unsicher, als einmal die geringsten Oberflächenveränderungen der geriebenen Körper ihr gegenseitiges Verhalten vollständig verändern können, sodann auch die direct erzeugten Elektricitäten vor der Prüfung der geriebenen Körper schon mehr oder weniger fortgeleitet werden oder sich gegenseitig ausgleichen können, je nachdem die geriebenen Körper, die Halter oder die umgebende feuchte Luft leiten.

Zwei Körper von ganz gleicher Oberflächenbeschaffenheit sollten beim Reiben keine Elektricitätsentwicklung geben, gleichviel, ob beide gleiche Oberflächen haben oder der eine eine kleinere Oberfläche besitzt, welche auf der grösseren Fläche des anderen entlang geführt wird; denn auch im letzten Falle berühren sich in jedem Moment gleiche Flächen beider Körper. Dennoch hat man in Folge sehr geringer Unterschiede der Oberflächenbeschaffenheit hierbei entgegengesetzte elektrische Ladungen bemerkt, so z. B. beim Aneinanderreihen der Kiele zweier roher Gänsefedern, zweier Stücke Spiegelglas, zweier Seidenbänder ²⁾, zweier quer über einander hingeführter Flanellstreifen ³⁾ u. s. f.

¹⁾ Libes, Journ. de Paris an 13, 208. Riess, Reibelektr. 2, 403; auch Volpicelli, Atti N. Lincei 12, 8. Mai 1859; Arch. des sc. phys. [2] 7, 137 1860. — ²⁾ Bergmann, Opuscula phys., Lips. 1788, 5, 372, 374, 394. — ³⁾ Faraday, Exp. Res. §. 2142.

Sehr deutlich treten die Einflüsse geringer Oberflächenänderungen **1059** bei der Reibung des Glases hervor. So werden die schlecht leitenden Flächen von länger an der Luft gestandenen Gläsern positiv durch Reiben mit den meisten Körpern (mit Ausnahme von Edelsteinen, Pelz der Raubthiere und struppigem Menschenhaar), ziemlich leitende matte Glasflächen dagegen positiv durch Reiben mit Wachstaffet, Schwefel, Metallen, Alkohol, Aether und Harzen, negativ mit Wolle, Federkielen, Holz, Papier, der Hand und den auch glatte Glasflächen negativ elektrisirenden Körpern ¹⁾. Eine mit einer matten Glasplatte geriebene glatte Platte wird positiv, erstere negativ. Frische Oberflächen ungebrauchter Gläser leiten die Elektrizität und werden beim Reiben wenig elektrisch.

Wird die eine Hälfte eines Glasstabes etwa eine Minute lang in einer Weingeistflamme oder einer Flamme von Oel, Aether, Phosphor, Schwefel, Kohle, Kohlenoxyd, Wasserstoff erhitzt, so wird sie nach Heintz ²⁾ nach dem Erkalten bei gelinder Reibung mit Wolle oder Leder oder Siegellack, Seide, Stanniol, Zink, Eisen, Blei, Kupfer, Silber, Platin, Gold stark negativ, die andere Hälfte wird dagegen beim Reiben positiv. Durch Abreiben, Abwaschen mit Alkohol und Kalilauge verschwindet der Einfluss des Erhitzens. An trockenem oder mit Fett auf Leder gestrichenem Kienmeyer'schen Amalgam gerieben wird das Glas in allen Fällen positiv.

Wie Erhitzung wirkt Eintauchen des Glasstabes in concentrirte Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Waschen mit destillirtem Wasser und Trocknen. Alkalien wirken nicht in gleicher Weise, ebensowenig Wasserdämpfe oder heisse Kohlensäure.

Wie Glas verhalten sich Bergkrystall, Kalkspath, Gyps und Schwerspath gegen die Flammen.

In allen diesen Fällen werden die auf der Oberfläche condensirten Schichten fortgeschafft, bezw. durch andere ersetzt. Dem entsprechend kann auch eine Glasplatte bei schwachem Reiben mit gewalztem Blei, Kattun, Leinwand positiv, bei starkem Reiben negativ elektrisch werden ³⁾.

Aehnliche Verschiedenheiten zeigen sich bei scheinbar geringen **1060** Aenderungen der Oberfläche des Körpers, mit welchem das Glas gerieben wird. Beim Hin- und Herreiben eines Glasstabes mit dem Pelz der Hinterbeine und des Halses einer Wildkatze wird derselbe positiv, beim Reiben nur in einer Richtung negativ, in letzterem Falle mit dem Pelz des Rückens positiv. Mit dem Pelz der Hinterbeine leicht gerieben, wird

¹⁾ Encyclop. metrop. Lond. 1830; Electr. p. 121. Riess, Reibel. I, 379. —

²⁾ Heintz, Pogg. Ann. 59, 305, 1843. — ³⁾ Péclet, Ann. de Chim. et Phys. 57, 379, 1834; viele Versuche der Art auch von Aepinns, Tentamen theor. electr. Petrop. 1759, p. 64 et 131; s. auch Canton, Phil. Trans. 48; Saxtorph, Electr. I, p. 539; Cigna (zwei Seidenbänder), Miscell. soc. Taurin. 1765, p. 31.

das Glas negativ, unter starkem Druck gerieben positiv ¹⁾. Aehnlich wird Glas beim Peitschen mit frischen Haaren negativ, beim Hindurchziehen durch eine Haarschlinge positiv. Mit todtem Haar wird das Glas positiv ²⁾. — Matt geschliffenes oder durch die Flamme gezogenes Glas wird hierbei immer negativ. — Mit einem Fuchsschwanz gerieben, wird das Glas stets positiv.

Eine glatte Porcellanröhre wird durch Reiben mit Wolle oder Seide positiv, eine raue negativ. Reibt man eine raue Porcellanröhre mit geschwefeltem Kautschuk, so wird sie anfangs positiv, dann bei starkem Reiben negativ und nachher ebenso bei schwachem Reiben, wohl weil etwas Schwefel oberflächlich hängen bleibt ¹⁾.

Verschiedene Sorten Papier verhalten sich ebenfalls beim Reiben sehr verschieden, auch beim starken und schwachen Reiben; indess sind die Resultate ganz individuell. Rauhes Packpapier wird beim Reiben mit glattem Maschinenpapier positiv, mit der Hand negativ ¹⁾ (entgegen der Annahme von Coulomb, der auch mit Seidenzeug geriebenes Papier positiv fand). Erwärmtes Schreibpapier wird, an weissem oder abgenutztem schwarzen Seidenzeug gerieben, negativ, an neuem schwarzen Seidenzeug positiv u. s. f. Im Allgemeinen sollen dabei nach Coulomb diejenigen Flächen meist positiv werden, deren Theilchen beim Reiben am wenigsten aus ihrer Gleichgewichtslage gedreht werden, also glatte oder stärker gepresste Gewebe gegenüber den rauhen ²⁾. — Eine Schreibfeder wird bei leichtem Schlagen gegen trockenes Segeltuch negativ, beim Durchziehen durch eine Falte positiv ⁴⁾ u. s. f.

Streicht man ein Haar eines Gensbarts von der Wurzel zur Spitze, so wird es positiv, bei entgegengesetzter Richtung (wenigstens die ersten Male) negativ. Die Haare können so, in einen Federhalter gefasst, als Elektroskop gebraucht werden, indem sie nach der Reibung von elektrisirten Körpern angezogen oder abgestossen werden ⁵⁾.


Hartgummi wird durch langsames Streichen mit einem Leintuch oder der Hand negativ, durch schnelles positiv. Gyps wird durch Reiben mit weisser Seide auf dem Hauptblätterdurchgang positiv, auf dem zweiten, der Glasglanz zeigt, negativ u. s. f. ⁶⁾.

Durch geringe Oberflächenveränderungen erklären sich auch die §. 1057 erwähnten Versuche von Libes.

- 1061 Schiessbaumwolle, Collodium, Pyroxylinpapier ⁷⁾, auch Baumwollen-, Leinen- oder Hanfzeug, welches durch längeres Einsenken in eine Mischung von 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. concen-

¹⁾ Hagenbach, Carl's Rep. 8, 65, 1872. — ²⁾ Wilcke, Abh. d. k. schwed. Akad. 1769, deutsch von Kästner, S. 317, 1772. Riess, Reibungselektricität 2, 386. — ³⁾ Coulomb, Biot, Traité 2, 354, 1816. — ⁴⁾ Faraday, Exp. Res. §. 2142. — ⁵⁾ v. Kobell, Pogg. Ann. 118, 594, 1863. — ⁶⁾ Fritsch, Wied. Ann. 5, 143, 1877. — ⁷⁾ Schönbein, Pogg. Ann. 68, 159, 1846.

trierter Salpetersäure nitriert und dann gewaschen und getrocknet worden ist¹⁾, werden durch Reiben mit fast allen Körpern stark negativ.

Ein an einem  förmigen Glasstabe aufgehängter, durch die Hand gezogener Streifen Pyroxylinpapier kann wegen seiner stark negativen Erregung als Elektroskop dienen; zwei solche neben einander gehängte Streifen stossen sich nach dem Durchziehen durch die Hand sehr stark ab.

Länger aufbewahrte Guttapercha wird auf der Oberfläche graublau, 1062 namentlich, nachdem sie erhitzt worden ist. Der blaue Ueberzug lässt sich abreiben und durch Schwefeläther und Terpentinöl abwaschen, nicht durch Alkohol. Die so beschlagene Guttapercha wird beim Reiben mit fast allen Körpern positiv, ausser mit Glimmer, Diamant, Pelzwerk, während gewöhnliche Guttapercha nur durch Schiessbaumwolle, Collodium und elektrisches Papier positiv, durch alle anderen Körper negativ wird²⁾.

Ebenso werden vulcanisirte Kautschuk- und Ebonitplatten beim Reiben mit Pelzwerk sehr stark negativ elektrisch, beim Reiben mit Leder um so stärker negativ, je rauher die Oberfläche ist. Bei glatten Oberflächen kann auch eine positive Erregung eintreten³⁾. Nach längerer Zeit oxydirt sich indess in Folge der Ozonbildung beim Elektrisiren und der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft der Schwefel, und die gebildete Schwefelsäure zieht Wasser an, wodurch die Platten unbrauchbar werden und leiten. Durch Putzen mit Magnesiapulver kann man ihre Wirksamkeit so ziemlich wieder herstellen⁴⁾.

Eine in Wasser gelegene Harzstange wird durch Reiben mit dem Finger zuerst positiv elektrisch. Reibt man immer in demselben Sinne, so wächst die positive Erregung bis zu einem Maximum, nimmt dann bis zu Null ab, und zuletzt wird die Erregung dauernd negativ⁵⁾.

In sehr trockenen warmen Zimmern kann durch die Reibung der 1063 Fussbekleidung auf dem Teppich so starke negative Elektrizität in ersterer erregt werden, dass man aus den Bewohnern der Zimmer Funken ziehen kann⁶⁾. Diese Erscheinungen können auf elektrometrische Versuche störend einwirken; man kann dann ein Elektroskop durch

¹⁾ Meynier, Compt. rend. 26, 44, 1848. — ²⁾ Riess, Pogg. Ann. 91, 489, 1854; Abh. 1, 392; siehe auch Faraday, Phil. Mag. [3] 32, 165, 1848; Pogg. Ann. 74, 154. — ³⁾ G. Leonhardt und Bruno Kolbe, Zeitschr. f. phys.-chem. Unterr. 2, 186, 1889; Beibl. 13, 521. — ⁴⁾ 5 m lange, 40 qmm im Querschnitt haltende, oben an einem Haken aufgehängte Kautschukstreifen werden beim Reiben mit einem Flederwisch so elektrisch, dass sie herantretende Personen wie in einen Vogelkäfig einhüllen. Werden sie auch unten befestigt, so bilden sie beim Reiben eine Art Kugel. Bei trockener Luft hält sich die Elektrisirung mehrere Stunden (La Nature 15, 416, 1887; Beibl. 11, 585). — ⁵⁾ Volpicelli, Atti dei nuovi Lincei 11, 143, 1858; Cimento 8, 86, 1858; Compt. rend. 46, 535; ibid. 48, 954, 1854. — ⁶⁾ Loomis, Sillim. J. [2] 10, 321; Krönig's J. 1, 206, 1850; Pogg. Ann. 100, 599, 1857; Silliman's J. [2] 26, 58, 1858; auch John, ibid. p. 62; J. Schneider, Pogg. Ann. 101, 309, 1857.

Berühren des Knopfes nicht ganz entladen, sondern nur, wenn man zugleich mit der Gasleitung des Hauses leitend verbunden ist²⁾.

- 1064 Wird ein Eisstück bei -2 bis -12°C . mit einem Kamm oder Messer von Messing, Stahl oder Glas gekratzt und mittelst eines eingefrorenen Stieles einem mit einem Quadrantelektrometer verbundenen isolirten messingenen Aufhängekamm genähert, so erweist es sich positiv elektrisch. Lässt man abgeschabte Eisstücke auf die Elektrode des Elektroskops fallen, so erweisen sie sich ebenfalls positiv. Die das Eis reibenden Körper werden negativ. Ein auf die Eisplatte geblasener, kräftiger Luftstrom macht das Eis ebenfalls positiv, ein Kupferstück negativ. — Hierbei könnten die Staubtheilchen mitwirken³⁾.

- 1065 In Folge der höchst veränderlichen Verhältnisse sind die sonstigen Angaben über die Elektrisirung der Metalle bei der Reibung an schlechten Leitern sehr unsicher und widersprechen einander oft. Wir begnügen uns deshalb mit den folgenden⁴⁾.

Nach de la Rive⁵⁾ werden alle Metalle, auch wenn sie oxydirt sind, beim Reiben mit der Hand, Elfenbein, Kork, Kautschuk und Harz negativ. Wird bei starker Reibung die Oxydschicht durch den Reiber fortgenommen und haftet an demselben, so kann das Metall positiv werden. So werden Würfel von 3 cm Kante von Wismuth, Blei, Zinn, Zink, Eisen beim Reiben ihrer eben gereinigten Oberflächen in trockener Luft negativ, in feuchter Luft erwärmt beim Reiben ihrer ganzen Fläche positiv, an den Kanten negativ u. s. f.

Ein weisses Seidenband, an der Kante eines blank polirten Metallgefäßes oder gegen ein rauhes Gefäß gerieben, wird negativ, an der ebenen Fläche positiv, ein schön schwarz gefärbtes Seidenband negativ⁶⁾.

Zink-, Kupfer-, Messingplatten, unter Tonbildung mit dem Violinbogen gestrichen, werden negativ, ohne Tonbildung positiv; Kupferplatten, mit weisser Seide geschlagen, werden positiv, damit gestreift negativ⁶⁾.

¹⁾ Wheatstone, Phil. Mag. [4] 40, 123, 1870. Die in ähnlicher Weise durch Reibung stattfindende Elektricitätsentwicklung an Treibriemen ist vielfach beobachtet worden, z. B. von Holmes und Buchanan, Mech. Mag. 55, 155, 1851; Phil. Mag. [4] 1, 581, 1851; ebenso von Papier in Papierfabriken namentlich wenn es gut getrocknet von erhitzten Unterlagen abgezogen wird (vgl. Hankel, Pogg. Ann. 55, 477, 1842; Dwight, Sillim. J. 1, 427, 1846; Poppe, Dingl. J. 103, 353, 1847; Joulin, Comp. rend. 76, 1299, 1478, 1873 und Andere. — ²⁾ Sohncke, Wied. Ann. 28, 558, 1886. — ³⁾ Pacinotti (X. Cimento [2] 13, 5; 14, 128) hat verschiedene Metalldrähte auf nichtleitenden Platten gerieben und ihre Ladungen bestimmt; auch die Ladung der Platten mittelst aufgestreuten Mennigeschwefelpulvers beobachtet. Er verband auch zwei heterogene Metalldrähte gabelförmig und rieb ihre freien Enden gleichzeitig. Der eine Strich erwies sich dann positiv, der andere negativ. So war z. B. auf Schwefel gerieben von folgenden Metallen das erste positiv: Cu, Ag, Pt, Au, C — Bi, Ni, Pb — Zn, Fe, Al u. s. f. Indess traten Unregelmässigkeiten ein; auch sind die Versuchsbedingungen complicirt. — ⁴⁾ de la Rive, Bibl. univ. 59, 13; Pogg. Ann. 37, 506. — ⁵⁾ Coulomb, Biot, Traité de phys. [2], p. 354. — ⁶⁾ Fritsch, Wied. Ann. 5, 143, 1867.

Hartgummi, Schellack, Pyroxylinpapier, Collodium werden beim Reiben mit elektronegativen Metallen, Platin, Gold, Palladium, Silber, auch Kienmayer'schem Amalgam positiv, mit elektropositiven, Zink, Cadmium, Eisen, negativ elektrisch¹⁾. Schiessbaumwolle wird, mit Spiegelamalgam gerieben, positiv (nach Hagenbach negativ).

Nach Macfarlane²⁾ sind beim Reiben mit einem gleich weit aus- 1066 gebreiteten Kameelhaarpinsel die Ladungen gleich grosser, mit einem Elektrometer verbundener und mit Schmirgelpapier abgeriebener Platten von Kupfer und Zinn nahe constant; beim Kupfer steigen sie etwas bei wiederholtem Streichen (von 147 bis 187); beim Zink sind sie dabei erst +110, dann +45, dann negativ bis -95. Aehnlich verhält sich Eisen. Blei giebt zuerst wesentlich kleinere Ausschläge. Mit Flanell gerieben sind Kupfer, Zink, Zinn, Eisen, Messing negativ, Blei ist erst negativ, dann positiv, wohl in Folge der Entfernung der Oberflächenschicht.

Beim Erwärmen des Pinsels nimmt die Ladung zu.

Im Allgemeinen werden die Metalle beim Reiben mit Schwefel, Kautschuk, Siegellack positiv (nur Gold mit Kautschuk und Siegellack negativ, Messing mit Siegellack negativ), beim Reiben mit der Hand negativ (ausser Wismuth), und mit Flanell negativ [ausser Blei, Wismuth und Nickel(?)].

Die folgende Reihe I. ist die Reihenfolge der Körper nach der Stärke ihrer Erregung hierbei, die Reihe II. die elektrochemische, III. die Contactreihe von Hankel, IV. die von Ayrton und Perry (M ist Messing):

- I. Au, Pt, Sn, Ag, Cu, Pb, M, Ni, Fe, Al, Zn, Mg, Sb, Bi.
- II. Sb, Au, Pt, Ag, Cu, Bi, Sn, Pb, Ni, Fe, Zn, Al, Ag.
- III. Pt, Ag, Au, Cu, Fe, Bi, Sb, Pb, Sn, Zn, Al.
- IV. Pt, Cu, M, Fe, Sn, Pb, Zn.

Die Hauptdifferenzen finden sich für Sb, Bi und Sn.

Beim Eintauchen von Glas, Siegellack, Bernstein, Doppelspath in 1067 Quecksilber beobachtete Canton³⁾ eine negative Ladung des Quecksilbers, was ihn zur Anwendung des Zinnamalgams bei der Elektrisirmaschine führte. Dessaignes⁴⁾ erhielt beim Eintauchen von Glasstäben in Quecksilber je nach der Reinheit des letzteren variable Resultate. Sowohl die Oxydation wie die Erhöhung der Temperatur verstärken die Erregung. Aehnlich verhalten sich Schwefel, Siegellack, Seide, Wolle.

Wie geringe Oberflächenänderungen hierbei wiederum von Einfluss sind, hat Riess⁵⁾ gezeigt. Er brachte in eine, auf einem Bohnenberger'schen Elektroskop stehende eiserne Schale Quecksilber und

¹⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 131, 631, 1867. — ²⁾ Macfarlane, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1883/84, p. 412; Beibl. 9, 432. — ³⁾ Canton, Phil. Trans. 1762, p. 461. — ⁴⁾ Dessaignes, Ann. de Chim. et Phys. 2, 59, 1816. — ⁵⁾ Riess, Reibungselektricität, §. 922, 2, 374.

tauchte gebrauchte oder gereinigte Glasstäbe ein. Im ersteren Falle wurde das Quecksilber positiv, im letzteren negativ, wobei die Geschwindigkeit des Eintauchens keinen Einfluss hatte.

Wird das Quecksilber mit Lycopodium bedeckt, so dringt dasselbe beim Einsenken ganz in das Quecksilber ein, so dass die directe Reibung an letzterem keinen Einfluss hat ¹⁾.

Lässt man eine Quecksilbersäule durch ein Capillarrohr aus einem Gefässe in ein anderes fliessen, während letzteres mit einem Elektrometer verbunden ist, so beobachtet man keine Ladung, da sich dieselbe durch das Innere der Quecksilbersäule ausgleicht; wohl aber erscheint das ausfliessende Quecksilber negativ, wenn die Quecksilbersäule durch eine Luftblase unterbrochen ist ²⁾.

Filtrirt man Quecksilber durch sämisches Leder, welches unten an einem 45 cm langen eisernen Rohre befestigt ist, oder durch eine auf eine evacuirte Glasglocke aufgekittete Holzschale, so ladet sich das Quecksilber positiv, um so stärker, je feiner die Poren sind ³⁾.

- 1068 Durch Abreiben mit Schwefel wird die Elektrisirung der Metalle geändert. Messing wird beim Reiben mit allen Körpern negativ, ausser mit Pyroxylinpapier und mit Schiessbaumwolle, womit es positiv wird. Nach dem Abreiben mit Schwefel wird es aber negativ, obgleich Schwefel selbst beim Reiben mit Schiessbaumwolle positiv wird ⁴⁾. Wird es mit Schmirgelpapier abgerieben oder durch eine Weingeistflamme gezogen, so verliert es diese Eigenschaft. Aehnlich verhält sich Kupfer. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhält das Messing nicht dieselbe Eigenschaft, wie durch Abreiben mit Schwefel (es scheidet sich Wasserstoff ab); ebensowenig werden die natürlichen Schwefelkupferverbindungen durch Reiben mit Schiessbaumwolle negativ.

- 1069 Die von Haüy ⁵⁾ beobachteten Elektrisirungen verschiedener Mineralien beim Reiben mit Wolle können zum Theil von pyroelektrischen Erregungen durch die dabei stattfindende Erwärmung herrühren. Danach wurde z. B. positiv: Axinit, Arragonit, Alaun, Augit, Analzim, Anhydrit, Anthophyllit, Asbest, Borazit, Weissbleierz, Bitterspath, Bittersalz, Bergkrystall, Bleivitriol, Borax, Chabasit, Cölestin, Chrysoberyll, Cyanit, Chiasolith, Doppelspath, Datolith, Dichroit, Diamant, Diallag, Euklas, Essonit, Epidot, Flusspath, Frauencis, Feldspath, Glauberit, Granat, Glimmer, Hornblende, Hypersthen, Ichthyophthalm, schwefelsaures Kali, Kochsalz, Kryolith, Kreuzstein, Kieselzinkerz, Lomonit, Mesotyp, Malachit,

¹⁾ Spring, Bullet. de Bruxelles 41, 1024, 1876. — ²⁾ Lavington Hart, Phil. Mag. [5] 12, 324; Beibl. 5, 877. — ³⁾ Dechant, Rep. d. Phys. 20, 313, 1884; Beibl. 8, 709. Aehnlich verhält sich Quecksilber, welches durch eine Holzschale in eine evacuirte Glocke gepresst wird. — ⁴⁾ Hagenbach, l. c. — ⁵⁾ Haüy, Ann. de Chim. 8, 383, 1818, von Riess alphabetisch geordnet Reibelektr. S. 923, 2, 374.

Magnesia, Nephelin, Olivenerz, Prehnit, Pinit, Petalit, Spargelstein, Schwerspath, Strontianit, Salpeter, Sapphir, Spinell, Smaragd, Stilbit, Salmiak, Sodalith, Staurolith, Topas, Turmalin, Titanit, Tungstein, Triphan, Vesuvian, Witherit, Wernerit, Wawellit, Zirkon, Zinnstein. Negativ werden: Anthracit, Arsenkies, Bernstein, Bleiglanz, Roth-; Braun-, Grün-, Gelbbleierz, Blende, Chromeisenstein, Columbeisen, Ceroxyd (schwach), Erdspeck, Eisenkies, Eisenglanz, Eisenpecherz, Eisenvitriol, Erdkobalt, Fahlerz, Glaserz, Graubraunsteinerz, Graphit, Honigstein, Kupfernickel, Kupferkies, Kupfervitriol, Kupferglanz, Kupferlasur, Kupfersmaragd, Lievrit, Manganglanz, Magnetkies, Octaëdrit, Phosphorkupfererz, Quecksilberhornerz, Retinasphalt, Rotheisenstein, Rothgültigerz, Rauschgelb, Rothkupfererz, Rutil, Schwefel, Spiessglanzsilber, Schwefelkies, Grauspiessglanzerz, Talk, Uranpecherz, Uranglimmer, Wasserblei, Wolfram, Würfel-erz, Yttrotantal, Zinnober.

Speckstein wird beim Reiben mit Schiessbaumwolle, Kienmayer'schem Amalgam, Pelzwerk etc. sehr stark negativ, ist also für Elektricitäts-erregungen sehr gut zu brauchen ¹⁾).

Von an einander geriebenen frischen und trockenen Holz-scheiben wird die härtere meist negativ, z. B. Ebenholz, dann Orange, Kiefer, Linde, Birke u. s. f. ²⁾. Die Versuche sind ziemlich unsicher, schon wegen des Feuchtigkeitsgehaltes.

Auch für die Erscheinungen der Reibung hat man die Körper in 1070 Spannungsreihen zu ordnen versucht, in denen ein jeder, gerieben mit einem vorher genannten, negativ, mit einem folgenden positiv elektrisch wird. Bei dieser Anordnung ist man von der Annahme ausgegangen, dass jeder einzelne Körper eine bestimmte, von seiner Natur abhängige, verschieden starke Anziehung gegen die beiden Elektricitäten ausübe. Diese Reihen haben indess nur einen geringen Werth, da, wie erwähnt, scheinbar sehr unbedeutende Einflüsse die Stellung der Körper in ihnen ändern können. Wir begnügen uns deshalb mit der Aufzählung einiger derselben.

Wilcke ³⁾: Glas, Wollentuch, Federkiele, Holz, Papier, Lack, weisses Wachs, mattes Glas, Blei, Schwefel, Metalle.

Faraday: Katzen- und Bärenfell, Flanell, Elfenbein, Federkiele, Bergkrystall, Flintglas, Baumwolle, Leinwand (Segeltuch), weisse Seide, Hand, Holz, Lack, Metalle (Fe, Cu, Messing, Sn, Ag, Pt), Schwefel.

Nach Riess ist die Reihe der elektronegativsten Körper: Metalle, Kautschuk, Siegellack, Schwefel, Guttapercha, elektrisches Papier, Colloidum, Schiessbaumwolle.

¹⁾ Meutzner, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. 2, 241, 1889; Beibl. 13, 706. — ²⁾ Fechner, Resultate der Pflanzenanalysen, Leipzig, S. 259, 1829. — ³⁾ Zuerst von Wilcke, Phil. Transact. 1759, abridg. 11, 401. Herbert, Ritter, Elektr. System 250, Leipzig 1805. Young, Lectures on nat. philos., London 1807, 2, 426. Faraday, Exp. Res. §. 2141; vgl. auch Ritter, Elektr. System, S. 113, 1805; auch J. Schiff, Zeitschr. f. phys. Unterr. 2, 299, 1889; Beibl. 14, 525. Die weitere Literatur hierfür sowie für das Folgende siehe Riess, 2, §. 707 bis 935.

Eine ähnliche Reihe ist von Gaugain¹⁾ aufgestellt worden. Da alle Metalle, mit Schwefel gerieben, negativ, mit Guttapercha positiv werden, stellt Gaugain Mischungen der beiden Körper her, durch die bei der Reibung das eine Metall positiv, das andere negativ wird. Er findet in dieser Weise die Reihe

+ Al; Cd, Zn, Pb; Fe, Sn; Cu, Bi; Sb; Ag; Pt; Hg, Au, Pd —

Bei anderen Isolatoren ändert sich die Reihe; z. B. wird mit Schellack geriebenes Wismuth positiv, Eisen negativ.

Indess zeigen sich häufig Abweichungen. So wird Flanell, mit Ebonit gerieben, positiv, Ebonit mit Glas positiv, aber Flanell mit Glas anomaler Weise negativ²⁾. Solche Abweichungen dürften wohl weniger auf die elektrolytische Natur des einen oder anderen der drei Körper selbst³⁾, als auf die Feuchtigkeit des Flanells zurückzuführen sein.

- 1071 Die ziemlich unbestimmten Elektricitätserregungen, welche man beim Schaben und Schneiden verschiedener Stoffe, Kork⁴⁾, Harz, Wachs, Talg, Knochen, Zucker, Siegellack, Eis, Kohle, Holz u. a. beobachtet hat, wenn man die Späne auf einen isolirten Teller fallen liess, der sich dabei zuweilen bis zum Funkengeben lud⁵⁾, rühren wohl nur von der Reibung der Substanzen gegen den schabenden Körper her. Sie sind häufig verschieden, je nachdem der schabende Körper rund oder scharf ist⁶⁾, wobei im ersten Falle die Elektricitäten sich zwischen dem schabenden und geschabten Körper anders vertheilen, als wenn letzterer seine Elektricität theilweise durch die Schneide an die Späne wieder abgeben kann. Die beim Zusammenpressen der beiden Hälften eines zerschnittenen Korks⁷⁾, beim Zerreißen von Glimmer⁸⁾ und Gypsblättern, Zerschlagen von Kalkspath, Zucker (der dabei im Dunkeln leuchtet), auch Zerschneiden von Siegellack, Harz, beim Dehnen von vulcanisirtem Kautschuk⁹⁾ u. s. f. wahrgenommenen Elektricitätserregungen können nur von einer Unhomogenität der getrennten Flächen herrühren, da sonst kein Grund vorläge, warum die eine oder andere Elektricität sich gerade nach der einen Seite bewege; es sei denn, dass bei der Zerreißung Temperaturänderungen aufträten und die untersuchten Körper, z. B. Krystalle, pyroelektrisch wären.

¹⁾ Gaugain, Compt. rend. 59, 493, 1864; Ann. de Chim. et Phys. [4] 6. 25, 1865. — ²⁾ Guthrie, Chem. News 41, 131, 1880. Aehnliche Abweichungen siehe Hoorweg, Wied. Ann. 9, 562, 577, 1880. — ³⁾ Ayrton, ibid. p. 179. — ⁴⁾ Canton, Saxtorph, Elektricitätslehre 1, 539. — ⁵⁾ Volta, Collezione dell'opere [2] 1, 259, 1816. — ⁶⁾ Auch Wilson, Nicholson's J. 4, 49; Gilb. Ann. 17, 205, 1804. Vassalli, Gilb. Ann. 7, 498, 1801. — ⁷⁾ Becquerel, Traité d'électr., Paris 1834, 2, §. 13. — ⁸⁾ Nicholson, Phil. Transact. 1789, p. 283. — ⁹⁾ Spring, Bullet. de l'Acad. Belg. [2] 41, 1024; Naturforsch. 1876, S. 370. Dass eine gedehnte elektrisirte Platte beim Aufheben der Spannung scheinbar unelektrisch wird, könnte wohl davon herkommen, dass die Elektricitäten sich auf der Oberfläche in grösserer Dichtigkeit anhäufen und so zu den benachbarten, ihnen im Ganzen näheren Leitern entladen können.

Auch die Elektricitätsentwicklung beim Zerspringen einer über einen Ring gespannten Blase durch Auspumpen der Luft unter derselben kann auf Reibung der feuchten und staubhaltigen Luft u. s. f. an der Blase beruhen ¹⁾.

Ebenso unbestimmt sind die Resultate über die Elektricitätserregung 1072 bei der Reibung von Pulvern an Flächen oder unter einander.


Beutelt man verschiedene Pulver durch ein Sieb oder durch Leinenzeug oder lässt sie auf Flächen von Papier, Metall u. s. f. entlang gleiten und dann auf ein mit einer ebenen Metallplatte statt des Knopfes versehenes Elektroskop fallen, so weist die Ladung desselben die elektrische Erregung des Pulvers nach, vorausgesetzt, dass nicht auch der Contact des Pulvers mit der Platte des Elektroskops eine Ladung desselben bedingt²⁾. Bei der Unbestimmtheit der Bedingungen genüge es, eine Beobachtungsreihe von Kortum ³⁾ anzuführen, nach der durch ein Sieb von Silber, durch Mousselin, weissen und schwarzen Taffet, Haartuch gesiebte Pulver von kohlensauren Alkalien positiv, trockene Säuren negativ, die Vitriole, Erden, ausser Kalk, negativ werden, während nach Cavallò ⁴⁾ Harz- und Schwefelpulver, gegen Papier, Glas oder Metall, auch Harz [Faraday ⁵⁾] gerieben, negativ, Glaspulver gegen Papier negativ, gegen Metall positiv werden u. s. f. — Durch Siebe gebeutelte Metallfeile werden nach Volta ⁶⁾ meist negativ, nur Antimon wird nach Becquerel ⁷⁾ positiv.

Von praktischem Interesse ist die Ladung zweier gemischter Pulver, 1073 z. B. von Mennige und Schwefel, beim Durchbeutelnd durch Gaze u. s. f. Wird auch jedes Pulver einzeln hierbei negativ, so überwiegt doch die Elektricitätserregung bei ihrer wechselseitigen Reibung; der Schwefel wird negativ, die Mennige positiv. Pulvert man sie daher über eine Harzfläche, der man an verschiedenen Stellen durch Berührung mit geriebenen Körpern oder mit den Knöpfen zweier entgegengesetzt geladener Leydener Flaschen entgegengesetzte Elektricitäten ertheilt hat, so färben sich die negativen Stellen roth in Folge der Anziehung gegen die positive Mennige, die positiven gelb durch den angezogenen negativen Schwefel. In gleicher Weise kann nachgewiesen werden, dass Drachenblut allein beim Durchbeutelnd positiv, Gummigutti negativ wird. In einer Mischung

¹⁾ Duprez, Bullet. de Brux. [2] 12, 142; Arch. des sc. phys. et nat. 2, 289, 1846. — ²⁾ In ähnlicher Weise kann beim Gegenblasen eines Pulvers aus der Mündung eines Blasebalgs gegen eine Platte sowohl die Reibung in ersterer als auch die an letzterer elektricitätserregend wirken. Vergl. die Versuche von Bennet, Phil. Transact. 1787, p. 26, und Volta (mit Eispulver und Schnee), Collezione 2, 263, 1816. — ³⁾ Kortum, Voigt's Mag. [2] 10, 13; auch Singer, Encycl. metrop. 1830, p. 123. — ⁴⁾ Cavallo, Compl. treat. 2, 75. — ⁵⁾ Faraday, Exp. Res., §. 2138. — ⁶⁾ Volta, Collezione delle opere 1, 257. — ⁷⁾ C. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 47, 123, 1831.

von beiden wird ersteres negativ, letztere positiv. — Durch Bestäuben mittelst eines mit dem ersteren Gemisch gefüllten, hinten durch einen aufzuschraubenden Deckel zu schliessenden, vorn hinter einer 6 mm weiten Oeffnung mit einem Stück Mousselin überbundenen Auszugblasenbalges kann man sehr gut die Ladung verschiedener Stellen eines Körpers mit dieser oder jener Elektrizität beobachten ¹⁾).

- 1074 Wie bei Berührung fester, fein vertheilter Theilchen wird auch bei Berührung fein in der Luft vertheilter Flüssigkeitstheilchen mit Isolatoren und Metallen Elektrizität erregt.

Bei Versuchen von Elster und Geitel²⁾ strömt durch ein -förmiges Glasrohr *G* mit sehr feiner Oeffnung *O*, in welches eine Platindrahtelektrode *P* eingeschmolzen ist, aus einem isolirten Wasserbehälter *A* nach unten ein in Tropfen zerfallender Wasserstrahl auf eine um 45° gegen den Horizont geneigte, isolirte, mit Wachs überzogene und mit einem Goldblattelektroskop verbundene Kupferplatte und fällt sodann in ein isolirtes Gefäss *B*. Dabei ladet sich das Elektroskop mit einem Potential von etwa 500 *D* (*D* die elektromotorische Kraft eines Daniell-Elementes) positiv. Ebenso ladet sich das Gefäss *B*; dagegen die im Strahl befindliche Elektrode *P* negativ, bei 10 cm Quecksilberdruck auf etwa 580 *D*; bei einer Schellackplatte beträgt diese Ladung 470 *D*. Dasselbe geschieht bei continuirlichem Strahl, wenn z. B. die Oeffnung *O* die Wachsschicht berührt. Die Ladung der Elektrode *P* erklärt sich durch die Influenz der negativen Elektrizität der Contactstelle an der Kupferplatte auf den Strahl, dessen herabfallender Theil ebenfalls positiv, dessen oberer negativ wird. Diese Ladung findet für jeden einzelnen Tropfen statt. Ist die Auflösungsstelle des Strahles mit einem abgeleiteten Metallblech umgeben, so zeigt demnach das Elektroskop keine Spannung zwischen Behälter und Platte, da die Influenz aufgehoben ist. Nähert man der Stelle des Zerfalles des Strahles einen z. B. positiv elektrisirten Körper, so ladet sich ebenfalls *P* mit derselben Elektrizität, ein neuer Beweis für die Influenzwirkung. Zerfällt der Strahl vor oder nach dem Auffallen auf die Wachsschicht nicht in Tropfen, so findet keine Ladung statt. Von der Grösse des Druckes ist die Ladung unabhängig, entgegen der Intensität der Strömungsströme beim Ueberfliessen von Strahlen über Wachsfächen u. dgl. m. (s. w. u.).

Bestäubt man die Platte, am besten eine mit Schellack überzogene Kupferplatte, nachher mit Lycopodium, so zeichnet sich die elektrisirte Tropfenbahn darauf ab.

Schwefelplatten wirken schwächer, bei Pflanzenblättern, z. B. von *Caladium antiquorum*, welche auf ihrer Oberfläche eine nicht benetzbare

¹⁾ Villarsy, Journ. général de France 1788; Voigt's Magazin [4] 8, 176; Gersdorf, Gilb. Ann. 17, 201, 1804. Der Blasebalg von Kundt, Wied. Ann. 20, 592, 1883. — ²⁾ Elster u. Geitel, Wied. Ann. 32, 74, 1884.

Wachsschicht ausscheiden, erhalten die reflectirten Tropfen sehr hohe positive Ladungen, die Blätter negative, das Reservoir keine Ladung.

Wird ein durch einen abgeleiteten Zerstäuber fein vertheilter Wasserstrahl gegen eine auf dem Knöpfe des Goldblattelektroskops befestigte, bis zur Rothgluth erhitzte und demnach nicht benetzbare Kupferdrahtspirale geblasen, so ladet sich das Elektroskop bis zu einer negativen Spannung von 800 *D*. Alkohol giebt hierbei dem Elektroskop eine Spannung von — 1135, Aether von — 1980 *D*. Mit steigender Temperatur des Metalles nimmt die Spannung zu. 1075

Beim einmaligen, stossweisen Aufblasen eines Wasserstrahles auf ein isolirtes, mit erhitztem Leinöl gefülltes und mit dem Elektrometer verbundenes Kupfergefäß ergeben sich bei verschiedenen Temperaturen folgende Spannungen *E*

<i>t</i>	208	199	187	175	168	164	158
100 <i>E</i>	sehr stark	— 420	— 114	+ 60	+ 156	+ 196	+ 170 <i>D</i> .

Der Zeichenwechsel tritt zwischen 165 und 180° ein, wobei das Leidenfrost'sche Phänomen beginnt. — Dasselbe ergab sich beim Auftreffen des Strahles auf einen Löthkolben.

Hierdurch können die Erregungen zwischen erhitzten Metallen und Flüssigkeiten, z. B. einer Platinschale und Kalilauge, wesentlich variiren. Während Tait und Wanklyn die Platinschale positiv fanden, war sie über der Temperatur, wo das Leidenfrost'sche Phänomen beginnt, nach Elster und Geitel negativ. Aether elektrisirt schon Körper von 30 bis 40° negativ, kältere positiv. Alkohol elektrisirt sie bei hohen Temperaturen negativ, beim Sinken der Temperatur kehrt sich die Erregung nicht um.

Die Elektricitäts-erregung bei Reibung von Luft oder Dämpfen, die mit Flüssigkeitstheilchen gemischt sind, an verschiedenen Wänden schliesst sich diesen Erscheinungen unmittelbar an. — Reine trockene Luft giebt bei der Reibung an festen Körpern durchaus keine Elektricitäts-erregung. Faraday¹⁾ comprimirte z. B. in einer Kupferbüchse von 750 ccm Inhalt Luft auf etwa 3 bis 4 Atmosphären und liess sie aus einem kegelförmigen Mundstück gegen einen vorgestellten Kegel von Messing oder Holz oder Eis ausströmen. Derselbe wurde nie elektrisch, wenn die Luft in der Büchse vorher durch Kalk getrocknet war, wohl aber wurde er negativ, wenn die Luft nicht getrocknet war, oder wenn sie durch eine kleine Kammer zwischen der Büchse und der Oeffnung strömte, die destillirtes Wasser enthielt. Positiv wurden die Kegel, wenn die Kammer Terpentinöl, oder Wasser mit Terpentinöl oder Olivenöl, oder mit alkoholischer Lösung von Harz enthielt. Unelektrisch blieben 1076

¹⁾ Faraday, Exp. Res. Ser. 18, 1843.

sie, wenn sie Brunnenwasser, verdünnte Lösungen von Ammoniak, Salz oder sehr verdünnte Säure enthielt.

1077 Ebenso verhält sich überhitzter Dampf. Faraday brachte in einem auf Glasfüssen stehenden isolirten Dampfkessel mit innerer Heizung von 10 Gallonen (45 l) Inhalt Wasser zum Sieden und liess den Dampf aus einer 137 cm langen Messingröhre ausströmen, die in einen Hahn und eine Hohlkugel von Messing endete, an welche Mundstücke angeschraubt werden konnten. Strömte der Dampf unter dem Druck von 1,4 Atmosphären aus, so zeigte der Kessel anfangs keine Ladung, ehe sich nicht Wasser in der Hohlkugel condensirt hatte; dann, oder nachdem schon vorher Wasser in dieselbe gebracht war, war der Kessel negativ, wenn das Mundstück aus einer metallenen, gläsernen oder hölzernen Röhre bestand. Trat er in eine isolirte, mit mehreren Zwischenwänden von Drahtgaze versehene Röhre, so wurde diese positiv. Strömte der Dampf durch eine mit einem Kegelventil vorn zu verschliessende Röhre, so wurde ebenfalls der Kessel negativ, wenn der Kegel des Ventils, bei dem der Dampf vorbeiströmte, aus Messing, Buchsbaum, Elfenbein, Schwefel, Leinen, weisser oder geölter Seide, lackirtem Leder, geschmolzenem Kautschuk, Harz (letztere als Ueberzüge über einen Holzkegel) bestand. Ging der Dampf durch eine Elfenbeinröhre, so war er fast unelektrisch, ebenso wie der Kessel. Traf er dann auf isolirte Drähte oder Fäden von Platin, Kupfer, Eisen, Zink, Schwefelkupfer, Leinen, Baumwolle, Seide, Wollengarn, Holz, Ross- oder Bärenhaar, und war die Röhre gefüllt mit Flintglas, grünem Glas, Federkielen, Elfenbein, Schellack oder Schwefel auf Seide, Schwefel in Stücken, Graphit, Holzkohle, Asbest, Cyanit, Hämatit, Bergkrystall, Operment, Schwerspath, schwefelsaurem oder kohlensaurem Kalk, Flussspath, so wurde der Dampf positiv, jene Substanzen negativ. Trat der Dampfstrahl durch eine Röhre von Metall, Glas oder Holz aus, so war er für sich positiv, die in denselben hineingehaltenen Körper wurden entsprechend nahe der Oeffnung in Folge der starken Reibung negativ, weiter ab, wo der Contact weniger innig war, luden sie sich mit der positiven Elektricität des Dampfes.

Enthielt die Hohlkugel Brunnenwasser oder eine ganze kleine Menge von Glaubersalz, Kochsalz, Salpeter, Kali, Schwefelsäure, Aether, Holzgeist, Borsäure, so hörte die Elektricitätserrregung auf; Ammoniakflüssigkeit störte sie nicht. Einige Tropfen Terpentinöl in der Hohlkugel machten dagegen den Dampf negativ, den Kessel positiv, bis nach Verdunstung des Oeles die frühere Ladung wieder hervortrat. Aehnlich verhielt es sich, als der Dampf durch eine Metallröhre strömte, in der eine mit etwas zusammengedrehtem, mit Terpentinöl getränktem Segeltuch ausgefüllte Kammer angebracht war. Wurde in die Hohlkugel oder Kammer Olivenöl, auch Speck, Wallrath, Wachs, Ricinusöl, alkoholische Harzlösung, Lorbeeröl gebracht, so war ebenfalls der Kessel positiv, der Dampf negativ. Wurde in die Hohlkugel Schwefelkohlenstoff,

Naphtalin, Schwefel, Campher, geschmolzener Kautschuk gebracht, so erhöhte sich meist die frühere negative Ladung des Kessels.

Auch beim Ausströmen der mit flüssiger resp. fester Kohlensäure 1078 gemischten kohlensauren Dämpfe aus einer isolirten eisernen Flasche, in der die Kohlensäure condensirt war, ladet sich die Flasche so stark, dass Funken zu genäherten Körpern überspringen ¹⁾. Wird aber die Röhre,

¹⁾ Jolly, s. Riess, Reibungselektricität 2, 412; auch F. Kohlrausch, Sitzungsber. der Würzburger phys. u. chem. Ges. 1886, S. 15; Beibl. 10, 771.

aus der die Kohlensäure ausströmt, erwärmt, dass das ausfließende Kohlensäuregas keine Tropfen oder feste Theilchen mit sich führt, so wird keine Elektrizität erregt¹⁾. Staubhaltige Luft ladet sich hierbei durch Aetzkali getrocknete und gereinigte aber nicht. Käuflischer Sauerstoff verhält sich ähnlich.

- 1079 Auf diesen Erscheinungen beruht die Dampfelektrisirmaschine von Armstrong²⁾, welcher zuerst nach der zufälligen Beobachtung der Elektrizitätserregung beim Ausströmen des Dampfes aus einem Dampfkessel eine analoge Beobachtung an einer auf einer isolirenden Unterlage stehenden Locomotive gemacht hatte.

Ein auf mehr als 6 Atmosphären geprüfter, von innen zu heizender Dampfkessel, Fig. 265 (a. v. S.), von etwa 44 cm Durchmesser und 96 cm Länge mit Wasserstandrohr und Schornstein steht auf vier Glasfüßen.

Fig. 266.

Fig. 267.

M

N

 $\frac{1}{2}$

Oben ist auf denselben ein Helm mit einem Hahn aufgesetzt, welcher einen isolirenden Griff von Hartgummi hat. Ueber den Hahn ist auf dem Kessel ein gusseisernes Rohr *bc*, Fig. 266, von 24 cm Länge und 5 cm Weite angebracht, an welches sechs horizontale, in einem Kasten voll kaltem Wasser liegende

Röhren angesetzt sind, durch die der Dampf ausströmt. Vorn sind an demselben Mundstücke, Fig. 267, befestigt, in denen ein Rohr *ab* von hartem Holz steckt, welches im Inneren einen mit einer Querplatte versehenen Messingring *rr* trägt, um welche der Dampf herum gehen muss.

Ein Rohr zwischen dem Kasten und Schornstein dient zum Abführen des darin gebildeten Dampfes. In den Strahl des Dampfes stellt man einen in einem Rahmen angebrachten Spitzenkamm, welcher mit einer auf einem Glasstabe stehenden Metallkugel verbunden ist.

Je nachdem man die negative Elektrizität des Kessels oder die positive des Dampfes auffangen will, leitet man den Kamm oder den Kessel ab.

- 1080 Eine solche Maschine liefert sehr bedeutende Elektrizitätsmengen, so dass man z. B. durch sie eine Batterie von 335 qdm Oberfläche in 30 Secunden laden kann. Wird ein Galvanometer einerseits mit dem Kessel, andererseits mit der Erde verbunden, so zeigt sich eine mit der Spannung des Dampfes wachsende Ablenkung der Nadel³⁾.

¹⁾ Wesendonck, Naturw. Rundschau 6, 453, 1891; 7, 29, 1892; Beibl. 13 773; 16, 231. — ²⁾ Armstrong, Mech. Mag. 43, 64, 1845. — ³⁾ Matteucci, Compt. rend. 20, 1098, 1845.

Dieselbe Zunahme der Spannung mit wachsendem Druck kann man auch beim Ausströmen des Dampfes aus einem Papin'schen Topf durch ein geeignetes Mundstück, wie bei der Armstrong'schen Maschine, mittelst eines Henley'schen Quadrantelektrometers beobachten. Nach Seyffer¹⁾ betrugen z. B. die Ausschläge A desselben

Druck	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{3}$	3	Atmosphären
$A =$	4	22	28	38	80	85	90	

Eine weitere Frage ist, ob die Berührung von Körpern von gleicher 1081 Zusammensetzung, aber von verschiedenem Aggregatzustande eine Elektrizitätserregung veranlassen kann.

Die §. 1076 beschriebenen Versuche von Faraday über das Zusammentreffen von Eiskegeln mit Luft, die zerstäubtes Brunnenwasser u. s. f. enthielt, gaben negative Resultate. Dagegen hat Sohncke²⁾ nachgewiesen, dass Wasser in Berührung mit Eis negativ elektrisch wird.

In einem durch Korkstopfen verschlossenen, mit destillirtem Wasser gefüllten Glasrohr ist axial ein dünner Platindraht ausgespannt. In zwei seitlich an den Enden des Rohres befindliche Ansatzröhren, welche bis auf eine Luftblase mit Wasser gefüllt sind, ragen von der Seite die Platinelektroden hinein, die mit den beiden Quadrantenpaaren eines Quadrantelektrometers verbunden werden. Die Röhre wird mit Schnee und Kochsalz bedeckt, so dass das Wasser darin, ausser in den aus der Eismischung herausragenden Ansatzröhren, gefriert. Dann wird mittelst der seitlichen Drähte ein Strom durch den axialen Draht geleitet, derselbe dadurch erwärmt und herausgezogen.

Bläst man mit dem Munde Wasser durch eine solche Eiscapillare, so wird die dem Munde nähere seitliche Elektrode positiv, die entferntere negativ, beim Saugen ergiebt sich die entgegengesetzte Ladung. Das Wasser wird also durch Reibung am Eise negativ elektrisch. — Mit einer Glascapillare erhält man die entgegengesetzten Ladungen, wie man an den drei bis sechs Scalentheile betragenden Ausschlägen eines mit den seitlichen Elektroden verbundenen Quadrantelektrometers ersieht.

Floss ein continuirlicher, noch nicht in Tropfen zerfallener Wasserstrahl mit 20 bis 25 m Geschwindigkeit aus einem an den Hahn der Wasserleitung angesetzten, 0,6 qmm weiten conischen Glasröhrchen auf eine gegen den Strahl mit ihrer Ebene um 10 bis 15° geneigte Eisplatte und wurden in den Strahl dicht unter der Auftropfstelle und 80 bis 100 cm tiefer nach Elster³⁾ Elektroden eingesenkt, welche aus am einen Ende conisch verjüngten Glasröhren voll Wasser bestanden, in die von der anderen Seite Platindrähte zum Weiterleiten der Ladungen zu einem Quadrantelektrometer eingesenkt waren, so war die obere Elektrode positiv, die untere negativ. Bei Anwendung einer Glasplatte statt der

¹⁾ Seyffer, Pogg. Ann. 90, 570, 1853. — ²⁾ Sohncke, Wied. Ann. 28, 550, 1886. — ³⁾ Elster, Wied. Ann. 6, 553, 1879.

Eisplatte waren die Ladungen umgekehrt. Die Ausschläge betrugen 4 bis 6, auch wohl 10 bis 20 Scalentheile am Elektrometer, während ein Normaldaniell 50 Scalentheile Ausschlag gab.

II. Elektricitätserregung bei Aenderung des Aggregatzustandes.

1082 Eine weitere Frage ist, ob durch den alleinigen Uebergang eines unelektrischen Körpers aus einem Aggregatzustande *A* in einen anderen *B*, z. B. beim Verflüssigen oder Verdampfen, Elektricität erregt werden kann. Dies ist von vornherein nicht anzunehmen, da, wenn der Körper dabei z. B. positiv elektrisch würde, durchaus nicht abzusehen ist, wo die entgegengesetzte Elektricität bleiben sollte. Es müssten also, wenn überhaupt freie Elektricität aufträte, jedenfalls secundäre Umstände mitwirken.

Ein solcher secundärer Umstand kann mitwirken, wenn sich z. B. Wasser und abgekühlte Luft auf kälteren Körpern niederschlägt. Ist der Wasserdampf schon nahe dem Sättigungspunkte und mit flüssigen Wassertheilchen, Kügelchen und Bläschen gemischt, welche eine elektrische Ladung besitzen, und werden durch Abkühlung grössere Mengen des Dampfes condensirt und dadurch auch die flüssigen Wassertheilchen auf dem kälteren Körper niedergeschlagen, so vermindert sich dabei ihre Gesamtoberfläche; das Potential ihrer Elektricitäten steigt. Bis jetzt ist nicht erwiesen, dass Gase von gewöhnlicher Temperatur als solche elektrisirt werden können, so dass auch kaum der Wasserdampf in der Luft eine elektrische Ladung haben kann, deren Potential, wie oben, bei der Condensation verstärkt werden könnte.

Auch können event. beim Contact des niedergeschlagenen Wassers mit den metallischen Unterlagen Ladungen hervorgerufen werden.

Die Versuche über die vermeintliche Elektricitätserregung beim Niederschlag von Dämpfen haben deshalb nur unbestimmte oder negative Resultate gegeben.

1083 Palmieri¹⁾ hat freilich zu beweisen versucht, dass der condensirte Wasserdampf positiv geladen sei. Unter anderen Versuchen verbindet er die untere Platte eines auf ein Bohnenberger'sches Elektroskop geschraubten Condensators durch einen Platindraht mit einer 12 cm weiten isolirten Platinschale. Das Goldblatt des Elektroskops zeigte keine Ladung, auch wenn die Schale mit Wasser von der Temperatur der Umgebung gefüllt ist. Wurde sie aber mit festgestampftem Schnee gefüllt, die obere Condensatorplatte etwa eine Minute mit der Erde verbunden, der Platin-

¹⁾ Palmieri, Nuovo Cimento 13, 236, 1861; Rend. di Napoli 24, 26, 194, 318, 1885; Beibl. 9, 586; 10, 232, 1885; Societa Ital. delle Scienze dei Quaranta 15, 1886; Beibl. 10, 734; Rend. di Napoli, Febr. 1887; Beibl. 11, 458; ibid. August 1888; Beibl. 13, 23.

draht zwischen der unteren Platte und Schale entfernt und die obere Platte gehoben, so lud sich das mit der unteren Platte verbundene Elektroskop positiv. Eine schnelle Condensation ist erforderlich. Hierbei wird aber die obere Condensatorplatte durch Verbindung mit der Erde negativ geladen; die negative Elektrizität bindet die positive der unteren Platte und die negative geht wesentlich zur Platinschale. Zugleich wird durch den Contact des auf der letzteren niedergeschlagenen Wassers mit ihr das Wasser negativ, die Schale nach längerem Contact positiv (vgl. Hankel, §. 841) und ein kleiner Theil dieser positiven Elektrizität geht zur unteren Condensatorplatte. Diese Ladung addirt sich zur ersteren. Wird dabei nach Entfernung des Platindrahtes die obere Platte abgehoben, so zeigt das Elektroskop positive Elektrizität an, welche nicht ohne Weiteres der Condensation des Wassers zugeschrieben werden muss¹⁾.

Als indess Kalischer²⁾ auf 12 grossen, aussen mit Stanniol be- 1084 kleideten, auf einer isolirten Weissblechplatte stehenden und innen mit Eis gefüllten Gläsern, welche mit einem zur Erde abgeleiteten Drahtgaze kasten bedeckt waren, Wasserdampf aus der Luft sich condensiren liess, zeigte ein mit der Blechplatte verbundenes Quadrantelektrometer keine Ladung, und keine grössere oder kleinere Ablenkung, als wenn die Gläser leer waren. Auch als das Condensationswasser von den an einem isolirten Rahmen aufgehängten Gläsern auf die Blechplatte abtropfte, ergab sich ein negatives Resultat.

Ohne Condensator fand Kalischer³⁾ dieses Resultat mit Hülfe eines Capillarelektrometers bestätigt.

Wenn Palmieri hierbei ein positives Resultat fand, selbst ohne Anwendung von Schnee, so kann dies sehr wohl wiederum durch eine Ladung der äusseren Belegung durch eine früher oder später erfolgte Verbindung mit dem Erdboden bedingt sein. So wird in der That die Ladung seines mit derselben verbundenen Condensators stärker, wenn sie mit einem feuchten Tuche bedeckt wird, welches aber hierbei abgeleitet wird.

Auch Magrini⁴⁾ konnte bei Wiederholung der Versuche von 1085 Kalischer mit einem Quadrantelektrometer und einem äusserst gut isolirten Platincylinder von 12 cm Höhe und 9 mm Durchmesser keine sicheren Resultate erhalten, als er in denselben Eis brachte, welches vorher in einem Metallmörser zerstoßen war. Dass beim Einfüllen des auf einem Stein zerstoßenen Eises mittelst eines Spatels oder Porcellanlöffels ein Ausschlag erfolgte, konnte dem Contact des Eises mit diesen Körpern zugeschrieben werden.

¹⁾ Auch Larroque (Lum. électr. 23, 23, 70, 1887; Beibl. 11, 719) hat, freilich sehr geringe Potentialdifferenzen ($\frac{1}{200000}$ Volt) bei der Condensation von Wasserdampf beobachtet. — ²⁾ Kalischer, Wied. Ann. 20, 614, 1883; siehe auch Versuche von Freeman, Phil. Mag. [5] 13, 398, 1882; Beibl. 6, 884. — ³⁾ Kalischer, Wied. Ann. 29, 407, 1886. — ⁴⁾ Magrini N. Cimento [3] 20, 36, 1886; Beibl. 11, 155.

Auch wurde das eine Quadrantenpaar des Elektrometers mit einem mit kaltem Wasser gefüllten Platingefäss, das andere mit einem grösseren, neben dem ersteren Gefässe stehenden zweiten isolirten Platingefässe verbunden, welches mit heissem Wasser gefüllt wurde, während beide Quadrantenpaare abgeleitet wurden. Nach der Isolirung derselben ergab sich keine Ladung.

Ebensowenig zeigte eine kleine isolirte, mit dem einen Quadrantenpaar verbundene Metallglocke eine Ladung, als sie über die mit Wasser beschlagene Kugel eines Kryophors gedeckt wurde¹⁾.

1086 Umgekehrt wird schon nach älteren Versuchen durch die Verdunstung von reinem Wasser, z. B. in einem weissglühenden Platintiegel oder Löffel, niemals Elektricität erzeugt, wenn sich die condensirten Dämpfe, ganz analog der Erregung bei der Dampfelektrisirmaschine, nicht an den Wänden reiben, wohl aber, wenn in den Tiegel ein zusammengerolltes Platinblech, Sand, Porcellanscherben u. s. f. gebracht werden²⁾.

Salzlösungen verhalten sich ähnlich. Werden sie in einem Platintiegel verdunstet, so erhält man anfangs kaum eine Ladung.

Blake³⁾ hat ebenfalls bestätigt, dass eine in einer Porcellanschale nach Entfernen der Flamme verdampfende Lösung von Seewasser oder Kupfersulfat sich nicht ladet. Wurde die Flüssigkeit (Seewasser, Kochsalzlösung, concentrirte Schwefelsäure, Alkohol) bei Zimmertemperatur oder 100° durch Verbindung mit dem einen Pole einer Säule von 480 Kupfer-, Wasser-, Zinkelementen oder dem einen Pole einer Influenzmaschine elektrisch geladen, ihrer Oberfläche gegenüber eine mit der Collectorplatte eines Kohlrausch'schen Condensators verbundene Metallplatte oder Kugel angebracht und die Condensatorplatte mit einem Quadrantelektrometer verbunden, so lud sich letzteres bei Trennung der Platten des Condensators nicht, trotz der Condensation der Flüssigkeit bei der Verdampfung bei höherer Temperatur. Ebenso verhielt sich Quecksilber.

¹⁾ Magrini (Rivista scient. industr. 18, 330, 1887; Beibl. 11, 546) entgegen Rovelli (Rivista scient. industr. 28, 309, 1890; Beibl. 14, 836), welcher mit der Kugel des Kryophors oder Daniell'schen Hygrometers die Nadel eines Haüy'schen Elektroskops positiv lud. — ²⁾ Reich, Abh. bei Begründung der k. Sächs. Ges. 1846, S. 197. Riess, Pogg. Ann. 69, 286, 1846; und ebenso Saussure, der eine Elektricitätserregung fand, wenn glühendes Eisen in eine hohe Kaffeekanne voll Wasser geworfen wurde (Voyages dans les Alpes 2, 249); auch Erman, Abh. d. Berl. Akad. 1818 und 1819, S. 25; Configliacchi, Gilb. Ann. 43, 370, und Volta, Briefe, S. 206, 214, entgegen Pouillet, der freilich beim Verdunsten von reinem Wasser in Platintiegeln keine Elektricitätserregung, wohl aber Eisen-, Silber-, Kupfertiegel, wenn das Wasser Salze oder Säuren enthielt, negativ fand, dagegen positiv, wenn es Alkalien enthielt. Er schob die Elektricitätserregung deshalb auf die Trennung des Wassers von dem gelösten Stoff oder die Zerlegung des Wassers bei der Bildung einer Oxydschicht auf den Tiegelwänden. — ³⁾ Blake, Wied. Ann. 19, 519, 1883. Ueber die Frage, ob die aus verdunstenden Flüssigkeiten aufsteigenden Gase von denselben Elektricität fortführen können, falls erstere geladen sind, bzw. ob Gase sich überhaupt elektrisch laden können, siehe Weiteres Bd. IV, unter „Elektrisches Verhalten der Gase“.

Der aus ruhigen, elektrischen Flüssigkeitsoberflächen aufsteigende Dampf ist also unelektrisch.

Bedecken sich aber die Tiegelwände mit Salz, an denen sich der 1087 Wassertheilchen haltende Dampf reibt, so wird die Erregung stärker. In ähnlicher Weise wird viel Elektrizität entwickelt, wenn man Wasser auf heisse Salzmassen fallen lässt, die durch einen Platindraht mit dem Elektroskop verbunden sind.

Zerstäubt man gepulvertes Salz in einem mit dem Elektroskop verbundenen glühenden Platintiegel durch einen Luftstrom, so erhält der Tiegel meist die entgegengesetzte Ladung, wie durch die verdampfende Lösung; er wird negativ durch schwefelsaures, borsaures, phosphorsaures Natron, Chlornatrium, Chlorbaryum, schwefelsaure Magnesia; positiv durch Kalk, Baryt, Strontian, kohlensaures und schwefelsaures Kali¹⁾.

Nicht verknisternde Substanzen, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Borax, Kalk, geben keine oder sehr schwache Wirkungen (vergleiche §. 1090).

Die Elektrizitätserregung bei der Verdampfung von Salzlösungen ist danach zweien, meist einander entgegenwirkenden Ursachen zuzuschreiben, einmal der Reibung des Wassers an dem Salz, dann der Reibung des Salzes an dem Tiegel, von denen aber erstere überwiegt²⁾.

Lässt man die Flüssigkeiten aus dem sphäroidalen Zustande durch 1088 Erkalten plötzlich in einem Platintiegel verdunsten, wobei also Flüssigkeits-theilchen umhergeschleudert werden, so kann nach Rijke³⁾ auch destillirtes Wasser dem Tiegel eine negative Ladung geben, ebenso wie wenn das Wasser Phosphorsäure, Oxalsäure, Chlorwasserstoffsäure enthält. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure⁴⁾ ertheilen ihm im concentrirten Zustande schwache positive, im verdünnten Zustande (bei Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,632) negative Elektrizität. Kali giebt nach Rijke, wie auch Pouillet, Reich und Gaugain gefunden, dem Tiegel positive, Ammoniak negative, Kalk, Baryt, Strontian negative Ladung (entgegen den anderen Beobachtungen). Salze, auch reines

¹⁾ Gaugain, Compt. rend. 38, 1012; 39, 231, 1854. — ²⁾ Palmieri (Rendic. di Napoli 2, 198, 1885; Beibl. 10, 232) verband eine mit einem befeuchteten, von den Sonnenstrahlen durchwärmten Tuch bedeckte Glasplatte von 27/21 cm Kante oder eine Platinschale oder Platinplatte durch einen Platindraht mit der unteren, kupfernen Platte eines auf ein Bohnenberger'sches Elektroskop geschraubten Condensators, liess auf das Tuch mehrere Minuten lang die Sonnenstrahlen fallen und hob dann die obere Condensatorplatte; die untere zeigte negative Elektrizität. Indess auch dies ist kein Beweis für die Erzeugung negativer Elektrizität bei der Verdunstung, da hierbei stets Metalle mit dem Wasser bzw. der Erde in Berührung kommen. Die Versuche mit einer Dampfelektrismaschine, welche nachher von Semmola (Atti della Accad. Pontaniana di Napoli 18, 1888; Beibl. 12, 372) wiederholt worden sind, sind nicht entscheidend. — ³⁾ Rijke, Pogg. Ann. 98, 500, 1856. — ⁴⁾ Bei beiden findet Pouillet und Gaugain keine Elektrizitätserregung.

kohlensaures Kali (entgegen Gaugain) geben dem Tiegel meist negative, essigsaures Blei positive Elektricität.

Wird eine Platinscheibe isolirt mit dem einen Halbring des Thomson'schen Elektrometers verbunden, und werden auf ihr die folgenden Flüssigkeiten im sphäroidalen Zustande verdunstet, so ergeben sich nach Tate und Wanklyn¹⁾ folgende Ladungen (in Scalentheilen):

Brom	Jod	Ammoniak	Alkohol	Chlorschwefel	Wasser
+ 400	+ 90	— 200	— 0,1	— 100	— 80
Kohlensaure Kalilösung	Kalilauge	Salzsäure	Schwefelsäure	Kochsalz- lösung	Kupfervitriol- lösung
— 310	+ 150	— 160	+ 15	— 400	— 1000

Ein Grove'sches Element gab am Elektrometer einen Ausschlag von 5,8 Scalentheilen.

- 1089 Bei vielen dieser Versuche trennen sich die verdunstenden bzw. verspritzten Flüssigkeitstheilchen nicht eigentlich von den Wänden und festen Körpern, sondern letztere bleiben benetzt. Da indess die in der Flüssigkeit beim Contact mit denselben erregte Elektricität nicht allein an der Contactfläche selbst verdichtet ist, sondern sich mit abnehmender Dichtigkeit auch noch in die Flüssigkeit hinein erstreckt, so kann der darin befindliche Antheil mit der Flüssigkeit von dem, welcher in der an den festen Körpern fest adhäreirenden Flüssigkeitsschicht verbleibt, fortgeführt werden.

Häufig kann man bei diesen Versuchen ganz secundäre Wirkungen erhalten. Hält man z. B. in den aus einem Platintiegel aufsteigenden Dampf des verdunstenden Wassers einen mit dem Elektroskop verbundenen Platinstreifen und leitet das Wasser durch einen Zinkdraht zur Erde ab, so wird durch den Contact mit letzterem das Wasser mit positiver Elektricität geladen, und letztere von den mit den Dämpfen mitgerissenen Wassertheilchen fortgeführt. Die Wirkung wird noch stärker, wenn man das Wasser mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten Säule verbindet²⁾.

- 1090 Die bei chemischen Processen beobachteten Elektricitätserregungen beruhen häufig auf ähnlichen Ursachen, so z. B. die beim Verpuffen und Zersetzen von Salzen erzeugten Elektricitäten.

Verpufft oxalsaures Silberoxyd durch Erhitzen mit einem Brennglas auf dem Teller eines Goldblattelektroskops³⁾ oder in einem damit verbundenen Platinlöffel⁴⁾, so wird es stark negativ elektrisch, nicht aber, wenn die Zerstäubung der Producte und ihre Reibung am Teller des Elektroskops durch ein übergelegtes Uhrglas gehindert wird. Ein Dach

¹⁾ Tate und Wanklyn, Phil. Mag. [4] 23, 494, 1862. — ²⁾ Buff, Lieb Ann. 89, 203, 1854. — ³⁾ Döbereiner, Gilb. Ann. 67, 332, 1821. — ⁴⁾ Riess, Reibungselektricität 2, 416, §. 959.

von Drahtgaze über dem Salz ladet sich positiv. Oxalsaures Quecksilberoxydul ladet sich ebenso, aber sehr schwach, ebenso oxalsaures Kupferoxydammoniak. Knallsilber, durch Schwefelsäure auf dem Teller des Elektroskops zur Explosion gebracht, ladet es positiv, beim Explodiren durch Erhitzen nicht ¹⁾. Knallgold, pikrinsaurer Baryt ²⁾, pikrinsaures Kali oder Natron geben keine Ladung, wohl aber citronensaures Silber und in Stanniol gewickeltes und befeuchtetes salpetersaures Kupfer, welches das Elektroskop negativ ladet.

Wird saures chromsaures Ammon oder fumarsaures Silber in einem Platinlöffelchen erhitzt, welches mit einem Bohnenberger'schen Elektroskop verbunden ist, so wird letzteres stark positiv, die aufsteigenden Wasserdämpfe negativ. Ebenso verhält sich geschmolzenes salpetersaures Ammon, dem man eine Messerspitze Zink- oder Cadmiumspäne bei der Entwicklung von Stickoxydul zusetzt ³⁾.

Hier wird die Elektrizität wohl wesentlich durch Contact der fortgeschleuderten Zersetzungsproducte mit dem Platin erzeugt.

Ferner hat Hankel ⁴⁾ die Elektrizitätsentwicklung bei der Einwirkung von Säuren auf Zink und auf kohlen sauren Kalk näher untersucht, und dabei ein zweifaches Verfahren eingeschlagen. Er liess aus einem isolirten, mit einer sehr feinen Spitze versehenen Trichter verdünnte Säuren in Tropfen auf ein unterhalb der Spitze in geneigter Stellung isolirt befestigtes Metallstück fallen. Die kleinen Tropfen sammelten sich am unteren Rande desselben zu etwas grösseren und fielen von da in eine isolirte Platinschale. Das elektrische Verhalten derselben, sowie des Metallstückes wurde am Elektrometer geprüft.

Sodann wurden auch Metall- oder Kreide- und Marmorstücke in Glas-, Porcellan- oder Platinschalen mit der Säure übergossen, und der elektrische Zustand des Gefässes bestimmt.

Hierbei sind zu beachten: 1) die durch die Berührung der Leiter erzeugten elektrischen Spannungen; 2) die Fortführung der positiven Elektrizität durch den in Folge des directen Angriffes der Säure entwickelten (feuchten) Wasserstoff, wobei das Zink negativ zurückbleibt; 3) die Bildung eines aus Zink und der aus ihm abgeschiedenen Kohle bestehenden Elementes, wobei der am negativen Pole entwickelte Wasserstoff negative Elektrizität mit fortnimmt und das Gefäss positiv zurücklässt. Dazu kommen noch weitere Modificationen durch den unter Vorhandensein eines chemischen Processes eintretenden Abfall der Säure tropfen vom unteren Rande des Zinkstückes; je nach dem Verhältniss der von den abfallenden Tropfen mitgenommenen negativen und den

¹⁾ Schweigger, Schweigg. J. 51, 80, 1827. — ²⁾ Böttger, Pogg. Ann. 50, 43, 1840. — ³⁾ Böttger, Frankfurter Jahresber. 1852—53, S. 12. — ⁴⁾ Hankel, Abhandl. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. 20, 595; im Auszuge Wied. Ann. 28, 387, 1884. Gef. Originalmittheilung.

Gasen fortgeführten positiven Menge zeigt das Zinkstück positive oder negative Ladung.

Tropft verdünnte Schwefel- oder Salzsäure auf ein isolirtes Zinkstück, so nimmt es, so lange noch kein wesentlicher Angriff der Säure stattfindet, in Folge der abfallenden mit positiver (aus der vorhergegangenen Ableitung herrührenden) Elektricität geladenen Tropfen eine negative Spannung an; dieselbe wächst, wenn der Angriff der Säure beginnt. Dieser negativen Elektricität wirkt aber die Bildung einer schwärzlichen Schicht (eines galvanischen Elementes) und der am unteren Ende des Metalles unter Vorhandensein eines chemischen Processes stattfindende Abfall der Tropfen entgegen; die negative Spannung nimmt dadurch ab und geht zuletzt in eine positive über¹⁾.

Die vom Zink abfallenden Tropfen ertheilen, bevor ein Angriff der Säure stattfindet, der Platinschale (aus der Berührung herrührende) positive, nach dem Eintritt eines solchen aber negative Ladung.

Beim Uebergiessen eines Zinkstückes in einer Schale mit verdünnter Säure wird die Schale durch die Bildung einer schwärzlichen Schicht auf dem Metalle meist positiv; nur bei starken Säuren (namentlich Salzsäure), wo durch den heftigen Angriff jene Schicht abgestossen wird, tritt negative Ladung der Schale ein, die später beim Nachlassen des Angriffes in eine positive übergeht.

- 1092 Nach Brown²⁾ würde die Umkehrung der Stromesrichtung davon herrühren, dass sich zuerst zwischen dem Zink und den in ihm enthaltenen Kohletheilchen k und der Säure ein Element $\text{Zn} \mid \text{ClH} \mid k$ bildet, wobei das entweichende Gas positiv, die zurückbleibende Flüssigkeit negativ würde; dann aber sich Zinkchlorid bildete und die Reihe der Elektrolyte $\text{Zn} \mid \text{Cl}_2\text{Zn} \mid \text{Cl}_2\text{H}_2 \mid k$ wäre, wobei sich die Elektrisirungen umkehrten. In der That, lässt man das Gas zuerst in ein umgekehrtes Glas strömen und taucht einen mit dem Elektrometer verbundenen Apfel oder eine Metallkugel hinein, so sind dieselben positiv. Wird das Gas getrocknet, so ist die Ladung nur sehr klein, sie kann also auf den mitgerissenen Nebelbläschen sitzen. Dagegen zeigt eine aus einer horizontalen, amalgamirten Zinkspirale und einem verticalen, an die erstere angefalteten platinirten Platinblech bestehende Kette, in der Zinkchloridlösung und Chlorwasserstoffsäure über einander geschichtet sind, am Zink kaum Gasentwicklung; die Kette wird positiv elektrisch, nicht aber der Gasstrom.

Tropft verdünnte Salzsäure auf ein Stück Kreide oder Marmor, so erscheint dasselbe nach Hankel (l. c.) negativ, weil die Kohlensäure positive Elektricität hinwegführt; bei starker Säure wird der Marmor durch

¹⁾ Ebenso Enright (J. physical. Soc. 10, 293, 1888; Beibl. 14, 182). Nach demselben ertheilt der bei der Einwirkung von Zink auf Salzsäure entweichende Wasserstoff einem mit einem Elektrometer verbundenen Metallgefäß die entgegengesetzte Elektricität, wie sie das Zink erhält. Die Art der Ladung des letzteren wechselt ab. Ohne Gasentwicklung entsteht keine Elektricität. — ²⁾ Brown, Phil. Mag. [5] 30, 21, 1890; Beibl. 14, 911.

die an seinem unteren Ende vorhandene Gasentwicklung positiv geladen.

Wird ein Kreide- oder Marmorstück in einer Platinschale mit verdünnter Salzsäure übergossen, so zeigt die Schale negative Spannung, die beim Marmor, wenn eine etwas stärkere Säure angewandt worden, nach und nach abnimmt und schliesslich in Folge der durch die Beimengung von Chlorcalcium verminderten Beweglichkeit der Flüssigkeit in eine sehr schwach positive übergeht.

Aehnlich verhält es sich nach Brown, wenn kohlensaurer Baryt in verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure geworfen wird.

Ein Voltameter mit platinirten Platinelektroden, in welchem durch eine isolirte Säule Knallgas entwickelt wird, wird nach Brown negativ, wird nur das eine Gas entwickelt, meist positiv, jedoch sind die Resultate schwankend. Aus einer Sodawasserflasche ausströmendes Wasser ist unelektrisch, bei Gehalt von etwas Alkohol schwach positiv.

III. Elektrisirmaschinen und Influenzmaschinen.

1. Elektrisirmaschinen.

Schon S. 193, §. 222 haben wir einen Apparat beschrieben, welcher 1093 eine dauernde Elektricitätserregung durch den Contact von festen Körpern unter einander gestattet; ein abgeleiteter Zinkblechtrichter, durch welchen Kupferfeile auf einen Blechteller fallen. — Zur Erzeugung grösserer Elektricitätsmengen dienen die Elektrisirmaschinen, bei denen meist ein schlechter Leiter, ein Dielektricum mit einem guten Leiter in Contact gebracht und dann wieder von ihm getrennt wird.

Die dielektrischen Körper hat man bei den Elektrisirmaschinen in verschiedenen Formen, als Scheiben, Cylinder, Kugeln, verwendet. Wir beschreiben nur einige der gebräuchlichsten Formen der mannigfach abgeänderten Maschinen¹⁾.

Bereits S. 32 haben wir vorläufig eine einfache Form der Scheibenmaschine angegeben, bei welcher die Elektricität der Scheibe, sowie die des Reibzeuges auf besonderen Conductoren angesammelt wurde.

Die Construction dieser Maschine rührt im Wesentlichen bereits von Le Roy²⁾ her und ist neuerdings wiederum von Winter in etwas ab-

¹⁾ Ueber das Geschichtliche und die älteren Constructionen siehe unter anderem Gehler's Wörterbuch 3, 413. Hier sei nur angeführt, dass die erste Scheibenmaschine von Planta, Seminardirector in Haldenstein, i. J. 1755 construirt wurde (Allg. deutsche Bibliothek, Anhang zu Bd. 13 bis 24, 1. Abthl., S. 549); der Conductor ist von Bose (De electricitate univers. II, p. 17. Wittemb. 1743), die Cylindermaschine von Gordon (Phenom. electricitatis exp. ab Gordon 1744), das Reibzeug von Winkler (Gedanken von den Eigensch. etc. 1744, S. 12), das Amalgam von Ingenhousz (Journ. de Phys., Août 1788) angegeben (s. auch die Einleitung). — ²⁾ Le Roy 1772; auch schon Sigaud de la Fond (1756), siehe dessen Précis historique et experimental des phénomènes électriques, pt. 1, Sect. 1, Chap. 2, Paris 1781, 8^o, p. 298.

geänderter Form, Fig. 268, eingeführt worden. Auf den Conductor wird, um seine Oberfläche zu vergrössern, ein grosser polirter Holzring aufgesetzt, in dessen Inneres ein Draht eingelagt ist¹⁾.

Eine andere zweckmässige Form²⁾ ist nach Riess die folgende: Auf einem Holzbrett, Fig. 269, ruht auf einem Holzstativ eine horizontale Glasaxe, auf deren eines Ende eine Kurbel, auf deren anderes eine kurze Metallröhre mit ausserhalb eingeschnittenem Schraubengang aufgekittet ist. Auf dieselbe passen zwei innen mit messingenen Schraubenmuttern versehene, auf ihrer Aussenseite flach abgerundete Holzscheiben, zwischen die eine Glasscheibe von etwa 75 cm Durchmesser geschraubt wird. In der

Fig. 268.

Ebene der Scheibe stehen neben derselben zwei weitere Glassäulen, die oben Messingkugeln von 12 bis 13 cm Durchmesser tragen. An den Messingkugeln sind federnde, die Glasscheibe umfassende Messinggabeln angebracht, die um einen horizontalen Stahlzapfen sich ein wenig drehen

¹⁾ An Stelle des Winter'schen Ringes bedient sich Emsmann (Pogg. Ann. 145, 332, 1872) einer Anzahl (3 bis 5) am einen Ende zugeblasener Glasröhren, die aussen mit Stanniol bedeckt, in einander gesteckt und endlich von einer unbelegten, etwa 5 cm weiten ähnlichen Röhre umgeben sind. Alle freien Ränder der Röhren liegen in einer Ebene und die daselbst endenden Stanniolbelege sind mit einander und so mit dem Conductor der Maschine verbunden. —

²⁾ Vergleiche über zweckmässige Constructionen der Scheibenmaschinen Riess, Reibungselektr. 1, 278 u. f.

können. Ihre beiden Hälften lassen sich um ein in ihrer Biegung befindliches Charnier auf- und zuklappen und durch eine beiderseits mit Metallkugeln versehene Schraube gegen die Scheibe anpressen. Sie sind in der Mitte der Länge nach aufgeschlitzt. In die Schlitzte der Gabeln werden die Reibzeuge eingesetzt, bestehend aus zwei an den Kanten abgerundeten Holzbrettern von 7 cm Breite und 22 cm Länge, auf deren Rückseite ein Metallstreifen eingelassen ist, der eine genau in die Schlitzte passende Schraubenspindel trägt, auf welche eine Messingkugel von aussen geschraubt wird. Zwei die Pressschraube der Messingfeder umfassende, in die hintere schmale Kante des Brettes eingeschlagene Stifte

Fig. 269.

verhindern eine Drehung derselben. Auf der der Scheibe zugekehrten Seite sind die Bretter mit mehreren Lagen Flanell und darüber einem Stück Schafleder beklebt, welches mit Kienmayer'schem Amalgam (1 Thl. Zinn, 1 Thl. Zink und 2 Thln. Quecksilber s. w. u.) eingerieben wird. Gegenüber der die Axe mit der Scheibe tragenden Holzsäule steht auf der anderen Seite der Scheibe eine Glassäule, welche oben eine Metallkugel, den Conductor, trägt. An demselben dreht sich ein halbkreisförmiger Metallbügel, welcher an den Enden zwei parallele Messingcylinder trägt, die in radialer Richtung die Scheibe umfassen und eventuell auf den ihr zugekehrten Seiten mit kleinen Stahlspitzen versehen sind. Man nennt

ne „Aufhängemaschine“. Ein gleicher Bügel mit Messingcyllindern dreht sich um eine die Axe der vertikalen aufsteigenden Messingröhre, wenn an den Lager hängen. Der eine der Bügel wirkt mit seinen Endcyllindern gegen die Reibungselektre, der andere um 90° gegen den ersten gedreht. Die Bewegung des Bügels an der Kartusche ist mit einem Draht verbunden, der zur Erde abgeleitet wird. In nachstehender der Bügel an Construction oder der an der Kartusche die Reibungselektre berührt. Inbetreff der Construction mit beweglicher oder positiver Elektricität. An dem Reibungselektre befindet sich eine $40''$ umfassende Wachsstockspindel zwischen der ersten und der um 90° gedrehten gedrehten Aufhängemaschine schützen die Maschine vor der Entladung mit der Luft.

1091 Die Maschine von van Marum¹⁾ unterscheidet sich von der vorher beschriebenen im Wesentlichen nur dadurch, dass die Metallbügel an beiden Seiten der Scheibe in einfachen radial gestellten Metallcyllindern an der Achse stehen. Die eine nur von einer Seite der Scheibe Elektricität entziehen.

1092 Statt der Glasscheibe hat man schon sehr früh Glascyllinder²⁾ angewandt, die sich an einem unterhalb oder an der Seite parallel ihrer in

Fig. 154

¹⁾ Die Einzelheiten zum Theil nach Riess, Reibungselekt. I. 270 u. dgl., der auch noch einige andere zweckmässige Constructionen der Maschine beschreibt. Bei der älteren, jetzt kaum noch getrauten Maschine von Benard (1776) läuft die Scheibe in einem schmalen, verticalen Holzrahmen, in dem oben und unten Reibzeuge angebracht sind, welche im Winkelabstand von 180° auf die Scheibe drücken. In der Horizontalebene umfassen die Scheibe T-förmige Aufhänger mit Messingspitzen, welche an zwei auf Glasfüßen parallelen einander stehenden, cylindrischen Conductoren befestigt sind. Die Aus derselben stehen auf der Ebene der Scheibe senkrecht. Ihre von der Scheibe entfernten Enden sind durch ein metallenes Querstück verbunden. — ²⁾ van Marum, Beschreibung einer grossen Elektrisirmaschine, 2. Folge, S. 12. Leipzig 1798. — ³⁾ Siehe Gordon, §. 1093, Anm.

angebrachten Reibzeug reiben, welches auf Glasfüssen steht und abgeleitet oder mit einem besonderen Conductor *A* verbunden werden kann, Fig. 270. Auf der dem Reibzeug diametral gegenüberliegenden Seite befindet sich der Axe parallel ein Aufsaugkamm, der mit dem durch ein Gestell isolirten Conductor *B* verbunden ist¹⁾.

In früheren Zeiten hat man auch Glaskugeln an Stelle der Cylinder und Scheiben benutzt. Schon bei den Cylindern, welche selten in der Richtung parallel zur Axe ganz gerade sind, ist meist das feste Anliegen der Reibzeuge auf ihrer ganzen Fläche sehr schwer zu erreichen; bei den Kugeln ist dies noch viel mehr der Fall. Man beschränkt sich deshalb jetzt fast ausschliesslich auf die Construction der Scheibenmaschinen, um so mehr, als man sich zur Hervorbringung grosser Elektrizitätsmengen überwiegend der Influenzmaschinen bedient.

Wir wollen jetzt die einzelnen Theile der Maschinen näher betrachten. 1096
Die Reibzeuge müssen so breit, der Druck gegen die geriebenen Glaskörper muss so bemessen sein, dass alle einzelnen Stellen des letzteren beim Durchgang durch die Reibzeuge mit dem Amalgam darauf in Berührung kommen. Eine weitere Vergrösserung der reibenden Fläche und stärkerer Druck befördert die Elektrizitätserregung nicht weiter. Deshalb ist es auch zweckmässiger, wenn die Scheiben u. s. f. ebene Flächen haben, unter das Leder der Reibzeuge nur einige Schichten Flanell oder dergleichen zu legen, nicht aber eine weiche Polsterung, welche mit der Zeit ihre Elasticität verliert.

Als Amalgam benutzt man jetzt gewöhnlich das von Kienmayer²⁾. 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Zink werden zusammengeschmolzen, dann 2 Thle. Quecksilber zugefügt. Das Gemenge wird in einer mit Kreide ausgestrichenen Holzbüchse bis zum Erkalten geschüttelt. Das Amalgam wird möglichst fein gepulvert und auf das mit vollkommen wasserfreiem Fett, z. B. Cacaobutter, dünn bestrichene Leder des Reibzeuges eingerieben. Auch gewöhnliches, von einem alten Spiegel abgekratztes, mit etwas Quecksilber verriebenes Zinnamalgam ist ganz brauchbar³⁾.

Ueber die Wirksamkeit verschiedener Stoffe auf dem Reibzeug hat L. Becquerel⁴⁾ einige Versuche angestellt.

¹⁾ Zuerst von Pater Gordon und Winckler (Gedanken von den Eigenschaften etc. der Elektrizität, Leipzig 1744, 8^o) construirt. Viel gebraucht wurden namentlich die Maschinen von Nairne (Phil. Trans. 1774, S. 79). — Kienmayer, Vogt's Magazin [3] 6, 106, 1789. — ²⁾ Früher bediente man sich des Zinnamalgams (Canton, Phil. Trans. 1762, p. 461); das Zinkamalgam (1 Thle. Zinn und 1 Thl. Quecksilber) ist von Higgins (Phil. Trans. 1778, 861) eingeführt worden. Neuerdings wird empfohlen von Brame (Inst. 1873, 244) ein Amalgam aus 8 Gewthln. Wismuth, 5 Blei, 3 Zinn und 7 bis 8 Quecksilber; Harder (Phil. Mag. [4] 15, 290, 1858) 9 Gewthle. Quecksilber, 5 Zinn, 3 Zinn; Böttger (Pogg. Ann. 137, 175, 1869) 2 Gewthle. reines Zinn und Quecksilber. Dietlen (Polyt. Centralbl. 1871, S. 399) reibt Zinkspäne und Quecksilber unter Petroleum zu einem harten Amalgam zusammen, welches er vorher durch Pressen vom Petroleum befreit. Tarelli (Cimento 7, 360, 1858) bedient weiche Kohle an u. s. f. — ⁴⁾ E. Becquerel, Compt. rend. 42, 46, 55; Pogg. Ann. 98, 509, 1856.

Ein Funkenmikrometer wurde mit dem Conductor der Scheiben-
elektrisirmaschine verbunden und der Maximalabstand A der Kugeln be-
stimmt, bei dem bei gleichmässiger Drehung der Scheibe noch Funken
überschlagen, wenn auf die Reibzeuge mit etwas Fett verschiedene
Pulver gebracht wurden. Demnach ist für Zink-Zinnamalgam, Musivgold
 $A = 100$ bis 140 mm, Talk, Schwefelantimon, Braunstein, Mehl 70 bis
 100 mm, Gaskohle, Graphit, Zinkoxyd 40 bis 80 mm, Stanniol, Schwefel-
blumen 20 bis 40 mm, Bärlappsaamen, Seifenpulver, A sehr klein.

Mehr Reibzeuge und Aufsauger, als je zwei diametral gegenüber
stehende, anzuwenden, ist nicht rathsam, da dann der Abstand zwischen
ihnen zu klein wird und ein Uebergang der Elektricität der Ladung des
Conductors eine Grenze setzt. Sonst würde die Elektricitäts-
erregung *et. par.* der Anzahl der Reibzeuge proportional sein.

Im Uebrigen ist die in den Maschinen erregte Elektricitätsmenge,
abgesehen von Nebenumständen, ungleichen Reibungen, Ableitungen u. s. f.,
der in der Zeiteinheit geriebenen Fläche des Dielektricums, also der Zahl
der Umdrehungen, der Oberfläche der Scheibe oder des Cylinders der
Maschine und der Länge des Reibzeuges proportional (s. w. u.).

- 1097 Die Scheibe (bez. der Cylinder) der Elektrisirmaschine ist aus stark
kieselhaltigem, gut isolirendem und wenig hygroskopischem, recht ebenem
und dünnem Spiegelglas herzustellen, damit die Reibzeuge gleichmässig
berührt werden und die Elektricitäten, welche in das Innere des Glases
eindringen könnten, in möglichster Dichtigkeit an der Oberfläche ange-
häuft bleiben. Man prüft das Glas, indem man ein Stück davon längere
Zeit an der Luft liegen lässt, dann nach Abreiben mit einem leinenen
Tuche auf einem amalgamirten Leder reibt und sieht, ob es kleine Körper,
wie Papierschnitzel u. dergl. m., stark anzieht. Oft wird nach längerem
Gebrauch die obere, mehr hygroskopische Schicht der Scheiben entfernt
und sie wirken besser. Zur Reinigung nach längerem Gebrauch wäscht
man sie mit Wasser und trocknet sie sorgfältig. Auch kann man sie
mit einem leinenen Tuche mit Benzol abreiben. Wirkt eine Maschine
wegen der Feuchtigkeit der Luft nicht mehr ordentlich, so bewirkt ein
radialer Strich von Talg auf beiden Seiten der Scheibe, dass sie sich bei
der Drehung mit einer dünnen Fettschicht bedeckt, wodurch der Nieder-
schlag der Feuchtigkeit vermindert und die Maschine wirksamer wird¹⁾.

- 1098 An Stelle des Glases hat man viele andere Stoffe benutzt; nament-
lich z. B. in den Scheibenmaschinen Schellackplatten, die aber leicht
zerbrechen, sowie Ebonitplatten mit Reibzeugen von Pelzwerk. Die
Ladung des Conductors ist dann negativ. Die ziemlich schnelle Ver-
änderung der Oberfläche des Ebonits durch Oxydation unter Bildung
von Schwefelsäure, welche durch die Ozonisirung des Sauerstoffs der Luft,

¹⁾ Münch, Compt. rend. 30, 47, 1851.

Bildung von salpetricher Säure u. s. f. beschleunigt wird, beeinträchtigt seine dauernde Anwendung. Veränderte Scheiben kann man durch Abreiben mit *Magnesia usta* und Wasser und nachheriges Trocknen wieder brauchbar machen¹⁾.

Ausserdem hat man Maschinen mit Scheiben von Guttapercha²⁾, auch mit Wollzeugstreifen, welche über zwei Walzen gespannt waren und so einerseits zwischen den mit Pelz überzogenen Reibzeugen, andererseits zwischen den Kämmen des Conductors hindurchgingen³⁾, mit Papierstreifen, mit Streifen von Pyroxylinpapier u. s. f. hergestellt. Alle diese Constructionen sind wegen der Hygroskopicität und der geringen Dauerhaftigkeit der Substanzen nicht in allgemeinen Gebrauch gekommen. — Otto von Guericke⁴⁾ construirte seine Maschine aus einer grossen Schwefelkugel, an der er direct die Versuche zeigte, ohne die Elektricität erst auf einen Conductor zu übertragen.

Sind die Reibzeuge nicht mit den isolirenden Zeugstücken versehen, welche bis nahe an die Auffangkämme des Conductors reichen, so gleicht sich an der Stelle, wo der geriebene, z. B. positiv elektrisirte Isolator unter dem Reibzeuge hervortritt, seine Elektricität mit der entgegengesetzten Elektricität des Reibzeuges aus, oder wird durch dasselbe abgeleitet. Kleine Funken und Lichtbüschel sind daselbst im Dunkeln zu sehen. Bringt man aber die isolirenden Zeugstücke an, so ist die Potentialdifferenz zwischen der Glasplatte und ihnen etwa ebenso gross, wie zwischen ersterer und dem Reibzeuge⁵⁾; die Trennung der entgegengesetzt durch Contact geladenen Körper tritt erst an ihren Enden ein, und da sie schlecht leiten, können die Elektricitäten daselbst sich nicht völlig ausgleichen. Somit sind sie ganz wesentlich, um die Zufuhr der Elektricität zum Conductor zu befördern. Zugleich hindern sie die Zerstreuung der Elektricität an die Luft.

Man stellt sie am besten aus Wachstaffet oder aus dünner, gelber, etwa noch geölter Seide dar, die aussen lackirt wird. Sie müssen genau an dem Isolator anliegen. — Legt man z. B. bei einer Cylindermaschine der Drehungsaxe des Cylinders parallel eine Schnur zwischen die Seide und den Cylinder, so sinkt die Ladung des Conductors *cet. par.* auf die Hälfte oder ein Viertel. Deshalb formt man diese Belege namentlich für Cylindermaschinen besser aus parallel über einander greifenden Seidenstreifen, die keine Falten bilden und sich an die zuweilen ungleich weiten Cylinder überall anschliessen⁶⁾. Die Zeugstücke brauchen etwa nur auf $\frac{1}{3}$ des von den geriebenen Theilen bis zu den Auffangkämmen durchlaufenen Raumes zu reichen.

¹⁾ Gruel, Pogg. Ann. 156, 482, 1875. — ²⁾ Barlow, Phil. Mag. [3] 37, 28, 1850. — ³⁾ Walkiers de St. Amand, Lichtenberg u. A. siehe Gehler's Vörterbuch, 3. Cap. Elektrisirmaschine. — ⁴⁾ Otto von Guericke, *Experimenta nova*, Amsterd. 1672. Neue Ausgabe, Leipzig, Drugulin, 1881. — ⁵⁾ Vergl. Helmholtz, Wied. Ann. 7, 346, 1879. — ⁶⁾ Hearder, Phil. Mag. [4] 15, 290, 358.

- 1100 Die Aufsauger des Conductors reichen selbstverständlich nur über die geriebenen Stellen der Isolatoren hinüber; ihre Spitzen können event. ein wenig dem Reibzeug zugewendet sein. Dem Conductor selbst giebt man zweckmässig eine langcylindrische Form, oder verlängert ihn durch einen Metallarm mit Kugel. Hierdurch sammelt sich bei der Influenz durch die Elektricität des Isolators die letzterem gleichnamige Elektricität auf der den Auffängern abgekehrten Seite möglichst fern von ihm an und kann nicht durch ihre Rückwirkung den Uebertritt der Elektricitäten des Isolators hemmen.
- 1101 Zur Schätzung der Ladung des Conductors dient das bereits S. 156, §. 193 beschriebene Quadrantelektrometer von Henley.
Will man die Wirksamkeit verschiedener Maschinen bei gleichem Conductor mit einander vergleichen, so kann man in einer gegebenen Zeit die Zahl der Funken zählen, welche bei gleich schneller Drehung von einer Stelle des Conductors zu einer gegenübergestellten, zur Erde abgeleiteten Kugel, oder zwischen den einander auf eine bestimmte Entfernung genäherten Kugeln eines Henley'schen Ausladers überspringen, deren eine mit dem Conductor, deren andere mit der Erde verbunden ist¹⁾. Man kann auch mit dem Conductor eine aussen zur Erde abgeleitete Lane'sche Maassflasche verbinden und deren Entladungen zählen.
- 1102 Bei den Elektrisirmaschinen sind die Gestalten der Theile, wo sich die positive und negative Elektricität ansammelt, einander nicht gleich, so z. B. auch nicht bei der Maschine von van Marum, wenn man die Aufsauger des Conductors der Scheibe gegenüberstellt oder mit dem Reibzeug verbindet; die Vertheilung der beiden Elektricitäten ist also in beiden Fällen eine verschiedene. Da das Reibzeug mehr scharf gebogene Stellen darbietet, aus denen die negative Elektricität entweichen kann (während den Aufsaugespitzen des positiv geladenen Conductors die positiv geladene Scheibe gegenübersteht), so sammelt sich hierbei die negative Elektricität meist in geringeren Mengen auf den mit dem Reibzeug verbundenen Conductoren an. Hieraus erklären sich manche scheinbare, später zu erwähnende Verschiedenheiten im Verhalten beider Elektricitäten.
- 1103 Wir betrachten zunächst die Verhältnisse einer Scheibenmaschine, bei der die Kämme des Conductors die beiden geriebenen Seiten der Scheibe umfassen. Treten die geriebenen Stellen an die Aufsauger heran, so vertheilt die positive Elektricität beider Seiten der Scheibe in den Kämmen negative Elektricität; während sich die positive zu den ferneren Theilen des Conductors begiebt. Bei der grossen Dichtigkeit der nega-

¹⁾ Priestley, Hist. of Electr. 3, 107,

tiven Elektricität an den Spitzen der Aufsauger gleicht sie sich mit der positiven der Scheibe schon in sehr geringen Quantitäten aus, der Conductor ladet sich positiv, die Scheibe wird unelektrisch. Eine Grenze für diese Ausgleichungen bezw. für die Ladung des Conductors ist gegeben, wenn die Anziehung der negativen, influenzirten Elektricität an den Aufsaugern des Conductors durch die positive der Scheibe gleich ihrer Anziehung durch die positive Ladung der übrigen Theile des Conductors ist (wobei die abstossende Wirkung der letzteren gegen die Elektricität der Scheibe vernachlässigt ist). Je dichter sich also auf der Scheibe die positive Elektricität anhäufen kann, desto stärker ist die Ladung des Conductors. Würde man das Reibzeug isolirt lassen, so könnte die Scheibe sich hierbei nach Herstellung des erwähnten Zustandes nur bis zu einer solchen Dichtigkeit mit positiver Elektricität laden, dass die Anziehung derselben gegen die negative Elektricität des Reibzeuges bei ihrer Berührung der elektrischen Scheidungskraft gleich wäre, welche an der Contactstelle von Reibzeug und Scheibe die Elektricitäten von einander scheidet. Wird aber das Reibzeug abgeleitet, so kann, abgesehen von secundären Einflüssen, die Dichtigkeit auf der Scheibe auf das Doppelte ansteigen (vergl. §. 1050 u. flgde.). Zugleich wird in Folge der veränderten Vertheilung die directe Ausgleichung der Elektricitäten zwischen Conductor und Reibzeug vermindert, und entsprechend wächst die Ladung des Conductors nahe bis zum Potential der Scheibe. Begrenzt ist dieselbe auch dadurch, dass bei einer bestimmten Dichtigkeit Elektricität an die leitenden Theilchen der umgebenden Luft oder die benachbarten, am stärksten influenzirten Leiter, namentlich an den stärkst gekrümmten Stellen abgegeben wird.

Wird die Scheibe der Maschine am Reibzeug gerieben, so werden 1104 nicht allein (wie man wohl annahm) ihre Molecüle dielektrisch polarisirt, sondern die geriebenen Flächen der Scheibe laden sich mit freier, z. B. positiver Elektricität. Findet die Reibung an beiden Seiten statt, so kehren ausserdem die Molecüle ihre negativen Pole nach aussen, ihre positiven nach innen. Gehen beide Flächen der Scheibe an den Aufsaugern vorbei, so werden sie zunächst unelektrisch, oder bleiben noch schwach positiv, da zum Uebergang der Elektricität von den Kämme zur Scheibe ein endliches Potential erforderlich ist. Sind die Flächen aber bereits längere Zeit gerieben, so dringt die positive Elektricität tiefer in das Innere der Scheiben ein; dann kann mehr negative Elektricität vom Conductor auf die beiden Seiten der Scheibe übertreten, als positive auf ihrer äussersten Oberfläche vorhanden ist; die letztere erweist sich nach dem Vorbeigang bei den Aufsaugern oberflächlich negativ. Beim Herantreten an die Reibzeuge giebt sie diese negative Elektricität ab. Die Ladung der Scheibe mit positiver Elektricität vom Reibzeug bis zu den Aufsaugern, mit negativer von letzteren bis zu dem Reibzeug kann man entweder durch Bestäuben mit Mennige-Schwefel-

pulver, wobei man die nicht untersuchte Fläche auf eine abgeleitete Metallplatte legt, nachweisen, oder indem man der Scheibe von beiden Seiten zwei Metallplatten an isolirenden Handhaben nähert. dieselben vorübergehend ableitet, die Ableitung entfernt und die nunmehr der Scheibe entgegengesetzt geladenen Platten an einem Elektroskop prüft. Hat man die Maschine längere Zeit gebraucht, so kann auch die vom Conductor kommende negative Elektricität in das Glas eindringen. sie wird nicht völlig vom Reibzeug abgeleitet. Dann wirkt die Maschine beim Durchgang durch dasselbe schwächer. Lässt man sie stehen, so dass jene Elektricität sich mit der noch tiefer eingedrungenen positiven vereint, so wirkt die Maschine wieder stärker. — Dasselbe kann man durch Reiben am Reibzeug unter Entfernung des Conductors erzielen, wobei sich mehr positive Elektricität auf der Scheibe anhäuft¹⁾.

- 1105 Werden, wie bei der Maschine von van Marum, der auf beiden Seiten geriebenen Scheibe nur von einer Seite die Aufsaugeskämme genähert, so wirkt die Ladung der Scheibe auf beiden Seiten durch Influenz auf die Kämme, wenn auch auf der ihnen zugekehrten Seite stärker, als auf der abgekehrten. Demnach strömt von den Kämmen etwas weniger als die doppelte negative Elektricitätsmenge auf die erstere Seite, als positive Elektricität darauf angesammelt ist, bis das Potential auf die negative Elektricität in den Kammspitzen zu klein ist, um einen Uebergang derselben in Funkenform auf die Scheibe zu veranlassen. Im Ganzen wird also dem Conductor beinahe ebenso viel negative Elektricität entzogen, wie mit Aufsaugeskämmen auf beiden Seiten; die Maschine wirkt bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit fast ebenso stark. Die Scheibe ist jetzt auf der ersten Seite negativ, auf der nicht dem Kamm gegenüberstehenden Seite nach wie vor positiv geladen, was auf die vorher angegebene Weise erkannt werden kann. Bei der Reibung am Reibzeug stellt sich die frühere Ladung wieder her.

Sind der Scheibe von beiden Seiten die Aufsaugeskämme genähert, steht aber der eine näher, so wird entsprechend die dem letzteren gegenüberliegende Seite der Scheibe überwiegend negativ, die andere positiv.

- 1106 Wird die Scheibe nur von einer Seite gerieben, so wird auch nur auf dieser freie positive Elektricität angehäuft, die dielektrischen Moleküle kehren sich derselben mit ihren negativen Polen zu, und der nicht geriebenen Fläche mit ihren positiven. Geht die Scheibe durch die beiderseitigen Aufsaugeskämme hindurch, so strömt namentlich zur geriebenen Fläche, schwächer auch durch die Durchwirkung der Elektricität an derselben und die Wirkung der positiven Elektricität der polarisirten Moleküle auf der nicht geriebenen Fläche zu letzterer negative Elektricität von den Kämmen über. Die Scheibe ist nunmehr auf beiden

¹⁾ Buff, Lieb. Ann. 119, 531, 1861.

Seiten negativ geladen. Die Ladung des Conductors ist etwas kleiner, als bei beiderseitiger Reibung ¹⁾.

Findet auch hier die Ableitung nur auf der geriebenen Fläche statt 1107 (wie ganz analog bei den Cylindermaschinen), so wird die hintere Fläche (die innere Fläche des Cylinders) nur durch dielektrische Polarisation positiv und depolarisirt sich wieder bei Entladung der geriebenen Fläche an den Aufsaugern. Die hintere Fläche wirkt eben nicht. Leitet aber die nicht geriebene (innere) Fläche, etwa durch oberflächliche condensirte Feuchtigkeitsschichten, und ist sie durch die Fassungen und das Gestell zur Erde abgeleitet, so ladet sie sich allmählich durch Influenz negativ, wodurch der Uebertritt der negativen Elektricität von den Aufsaugern zu der geriebenen Fläche verringert wird. Die Maschine wirkt schwächer ²⁾.

In der That lässt sich aus demselben Grunde eine innen benetzte Glasröhre durch Reiben auf der Aussenfläche scheinbar nicht elektrisch machen ³⁾, sie zieht kleine Körperchen wegen der Wirkungen der Elektricität auf der Aussenfläche und der entgegengesetzten Influenzelektricität auf der Innenfläche kaum an. — Bringt man ebenso zwischen zwei auf dieselbe Axe aufgesetzte Scheiben, welche mit ihren Aussenflächen an den Reibzeugen und den Aufsaugerkämmen eines gemeinsamen Conductors vorbeigehen, abgeleitete Spitzen an, die sich beiden Scheiben zuwenden, so ladet sich bei der Drehung derselben der Conductor nur schwach, da hier aus den influenzirten Spitzen auf die Innenflächen die entgegengesetzte Elektricität übergeht, wie die, welche auf den Aussenflächen erregt ist ⁴⁾.

Lässt man die Scheibe einer Elektrisirmaschine nach Entfernung 1108 der isolirenden Zeugstücke an dem isolirten Reibzeug vorbeistreichen, so gleicht sich, wie schon erwähnt, an der Austrittsstelle der Scheibe aus dem Reibzeug die positive Elektricität der ersteren mit der negativen der letzteren partiell aus. So entsteht ein Strom negativer Elektricität in dem Reibzeug in der Richtung der Drehung der Scheibe, ein gleichwerthiger Strom positiver in entgegengesetzter Richtung. Verbindet man den vorderen und hinteren Rand des Reibzeuges mit einem Galvanometer, so zeigt dieses den betreffenden, im Galvanometer von der Austrittsstelle zur Eintrittsstelle des Isolators in das Reibzeug verlaufenden positiven Strom an. Bei wiederholter Drehung der Scheibe müsste bald eine Maximalladung des Isolators und Reibzeuges, also ein Gleichgewichtszustand eintreten. Da aber die Scheibe sich durch Berührung mit der Luft theilweise entladet, so dauert der Strom an ⁵⁾.

¹⁾ Vergl. über diese Vorgänge namentlich Buff, Lieb. Ann. 1. c., dann nach Ferrini, Rendic. Lomb. [2] 5, 535, 1872, und Tarelli, Cimento 7, 360, 1858, wobei indess die Verhältnisse nicht immer ganz klargelegt sind. —

²⁾ Vergl. Buff, l. c. — ³⁾ Beccaria, Eletticismo artif. p. 161; Belli, Corso di fisica 3, 39. — ⁴⁾ Ebner s. Reitlinger, Wien. Ber. 38, 360, 1859. —

⁵⁾ Helmholtz, Wied. Ann. 7, 346, 1879.

1109 Zöllner¹⁾ hat derartige Ströme beobachtet, indem er auf eine Glaswalze ein auf Gummi elasticum geklebtes Stück Schaffleder von 40 mm Länge und 25 mm Breite mittelst zweier zu seitlichen Ständern gezogener seidener Schnüre oder Bänder presste, auf beiden Seiten des Reibzeuges Stanniolstreifen zwischen Gummi und Leder einklebte und dieselben durch Klemmschrauben mit einem Spiegelgalvanometer verband. Bei der Drehung der Walze ergaben sich Ströme von der oben angeführten Richtung. Wurde das Leder amalgamirt, so wuchs ihre Stärke. Wurde vor dem Reibzeug ein der Walze genäherter Metallkamm angebracht und ebenso wie das Reibzeug, dessen beide Klemmschrauben verbunden waren, mit dem Galvanometer in Verbindung gesetzt, so war die hierbei ausgeglichene Elektrizitätsmenge etwa 1,84mal so gross, als im Strome des Reibzeuges für sich. — Selbstverständlich kann man beide Ströme vereint durch das Galvanometer leiten, indem man den einen seiner Leitungsdrähte mit der an der Austrittsstelle der Scheibe befindlichen Klemme am Reibzeug und dem Kamm davor, den anderen mit der Klemme an der Eintrittsstelle verbindet. — Werden beide Klemmen am Reibzeug unter einander und dann durch das Galvanometer mit dem Kamm verbunden, so geht durch dasselbe ein Strom von letzterem zu ersterem. Wird der Isolator durch die Reibung entgegengesetzt erregt, so kehrt sich die Erscheinung um.

1110 Wird eine Reihe von Reibzeugen neben einander auf der Walze angebracht und werden je die vorderen und je die hinteren Kanten derselben unter einander und so mit dem Galvanometer verbunden, so addiren sich die Ströme in ihnen bei der Drehung der Walze; die ausgeglichene Elektrizitätsmenge wächst proportional der Zahl der Reibzeuge, abgesehen von Nebenumständen. Wird um die Walze ein durch Seidenbänder gespannter Lederriemen gelegt, welcher sie auf einem weiteren Theile der Peripherie umfasst, und da, wo er sie nicht berührt, an seinen Enden geschlossen ist, so erhält man beim Aufsetzen von zwei mit Galvanometerdrähten verbundenen Elektroden ebenfalls Ströme, die in allen Stellen des Riemens von der Trennungsstelle von den einzelnen Stellen der Walze zu der ersten Berührungsstelle mit denselben verlaufen; auch wenn man etwa noch zwischen den Elektroden, welche auf die fest an die Walze gedrückten Theile des Riemens aufgesetzt sind, den Riemen durch einen Seidenfaden von der Walze abhebt.

Umgiebt der Lederstreifen die Walze ganz, so entstehen beim Aufsetzen der Elektroden des Galvanometers auf verschiedene Stellen derselben ähnliche Ströme, indess von veränderlicher Richtung und Intensität, sie sind von der ungleichen Innigkeit der Berührung zwischen Glas und Leder beeinflusst.

¹⁾ Zöllner, Ber. d. k. Sächs. Ges. 1876, S. 59; Pogg. Ann. 158, 497, 1876.

Gefettete oder mit Wasser angefeuchtete Lederstreifen, Streifen von Leinwand, Hanf etc. ergaben analoge Resultate. Ähnliche Versuche lassen sich auch an Scheibenmaschinen anstellen.

Ganz ähnlich verhalten sich Lederröhren, deren Enden mit dem 1111 Galvanometer verbunden sind und durch die ein Glasstab hindurch gezogen wird. Der Strom geht wieder durch das Galvanometer von der Austrittsstelle des Glasstabes zur Eintrittsstelle. Wird umgekehrt ein mit einem amalgamirten Lederstreifen umwundener Glasstab durch eine an ihren beiden etwas aufgeweiteten Enden aussen und innen mit Stanniolringen beklebte Glasröhre hindurchgeschoben, so ist die Stromesrichtung in dem die Ringe verbindenden Galvanometer entsprechend der entgegengesetzten Elektrisirung der Glasröhre entgegengesetzt. Wird die Glasröhre durch eine mit Schellack überzogene Glasröhre ersetzt, so ist wiederum in Folge der entgegengesetzten Elektrisirung die Stromesrichtung umgekehrt.

Auch durch ein Elektroskop kann man die entgegengesetzten Ladungen der beiden Enden des Reibzeuges nachweisen, wobei das Elektroskop indess vom Reibzeug noch während der Reibung zu trennen ist, weil sich nachher die Elektricitäten über die Lederfläche desselben hinweg ausgleichen.

Auch Schering¹⁾ spannte einen nicht amalgamirten Lederriemen 1112 über eine Glaswalze, senkte in denselben zwei Stahlspitzen in verschiedenen Entfernungen und maass an einem Galvanometer die Stromintensität. Der Ausschlag y wurde bei fortgesetztem Drehen bald constant, war aber auch bei gleicher Spannung des Riemens und gleicher Drehungsgeschwindigkeit sehr veränderlich. Er nahm mit dem Abstände d der Spitzen zu und konnte durch die Formel $y = \text{const } x A e^{-ad}$ dargestellt werden. Wurde die Walze durch einen Saugkamm abgeleitet, so wurde der Strom (etwa dreimal) stärker, weil dann die positive Elektricität nicht wieder zur Eintrittsstelle zurückgeführt wurde.

Nicht in allen Fällen ist nach Schering an beiden Seiten des Reibzeuges die Elektricität die entgegengesetzte, wie Zöllner angiebt. Besonders bei Ableitung der positiven Elektricität der Walze ist das Reibzeug an beiden Seiten stark negativ (stärker an der Eintrittsstelle); bei nicht abgeleiteter positiver Elektricität ist es an der Austrittsstelle positiv, wie man bei Verbindung derselben durch ein Galvanometer mit der Erde beobachten kann²⁾.

¹⁾ K. Schering, Wied. Ann. 3, 465, 1878. — ²⁾ Joulin (Ann. de Chim. et Phys. [5] 2, 5, 1874) hat Riemen über ein paar Rollen von Gusseisen, Eisen, Bronze, Hartgummi, Holz gespannt und dieselben in Rotation versetzt. Durch Annähern einer abgeleiteten Kugel von 5 mm Durchmesser, bis sie gerade im Dunkeln ein Lichtbüschel zeigte, wurden die Curven gleicher Spannung untersucht. Die Figuren 271 und 272 (a. f. S.) geben für nichtleitende und

- 1113 Auf der Abgabe der Elektricität des einen oder anderen geriebenen Körpers an die Luft beruht auch folgender Versuch von Felici¹⁾: Vor dem Ende des Balkens einer Drehwage ist die Wand ihres Kastens durch Wachstaffet geschlossen. Davor rotirt ein horizontaler Cylinder von Schellack um eine verticale Axe. Zwischen der Drehwage und dem Cylinder ist ein wollenes Band befestigt, gegen welches bei der Rotation die Enden des Cylinders sich reiben. Dabei wird der Arm der Drehwage nach der Seite abgelenkt, wohin sich das ihm benachbarte Ende des Cylinders dreht, wohl weil dasselbe unmittelbar, nachdem es vom reibenden Bande kommt, am stärksten elektrisirt ist und durch Influenz den Balken anzieht, bei der Rotation in der Luft bis zum neuen Contact mit dem Reibzeug aber einen Theil seiner Elektricität verliert, also eine schwächere Influenz und Anziehung gegen den Balken ausübt.

2. Influenzmaschinen.

- 1114 An die Betrachtung der Elektrisirmaschinen schliessen wir die Beschreibung von Apparaten, durch welche sich durch Influenz dauernd Elektricität erregen lässt.

Um eine continuirlichere Elektricitätserrregung durch Influenz zu erhalten, könnte man die von Thomson und Righi (S. 151) construirten Apparate verwenden, welche indess mehr zur Verstärkung geringer Ladungen für elektrometrische Versuche, als zur Erregung grosser Elektricitätsmengen dienen.

Auch die Tropfapparate haben wir schon Bd. I, S. 152 erwähnt.

Zur dauernden Erzeugung bedeutender Elektricitätsmengen hat zuerst Belli²⁾ das Princip des Duplicators angewendet.

Eine auf eine verticale Axe aufgesetzte Glasscheibe, Fig. 273, ist auf der Oberfläche mit drei Stanniolsectoren N beklebt, welche einander nicht berühren. Ueber die Scheibe wird ein in zwei Hälften AA_1 getheilter Kasten mit doppelten Eisenblechwänden geschoben, dessen innere

leitende Rollen ein Beispiel derselben. Je nach den speciellen Verhältnissen der Versuche ist indess die Stärke der Erregung ziemlich veränderlich.

Fig. 271.

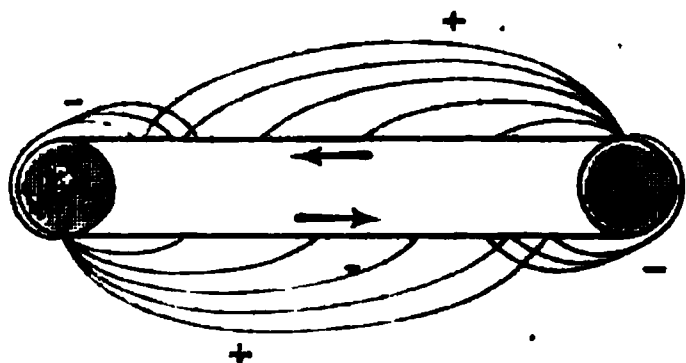
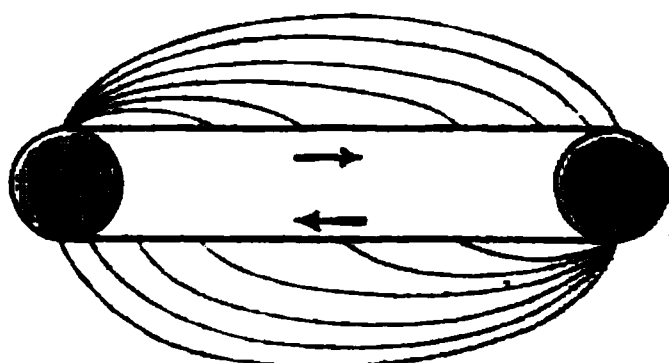


Fig. 272.



¹⁾ Felici, N. Cimento 19, 345; 20, 70; Arch. des sc. phys. et nat. (2) 22, 342, 1865. — ²⁾ Belli, Annali delle Scienze del Regno Lomb. Venet. 1831. p. 11; Corso elementare di fisica sperimentale 3, 436, 1831.

und äussere Wände durch Harz sorgfältig von einander isolirt sind. Die inneren Wände sind mit zweien mittelst Glasröhren von den äusseren Wänden isolirten Metalldrähten l und l_1 verbunden. Durch kleine Oeffnungen in den oberen Wänden der Hälften des Kastens gehen ebenso isolirte Drähte pqr , $p_1q_1r_1$ hindurch, welche im Inneren feine Drahtbürsten tragen, die auf der Scheibe schleifen. Die innere Wand der Hälfte A wird sehr schwach positiv geladen (z. B. durch eine in der nassen Hand gehaltene und an Stab l gebrachte Silbermünze). Sind die Sektoren N durch den Draht pqr im Kasten A mit der Erde verbunden, so laden sie sich durch Vertheilung negativ. Werden sie gedreht und gelangen an die Bürste des Drahtes $p_1q_1r_1$, welcher vorläufig mit der inneren Wand der Hälfte A_1 verbunden ist, so ladet sich dieselbe ebenfalls negativ, und zwar bei längerem Drehen stärker, als die innere Wand von A positiv geladen ist. Ist die Ladung genügend gross, so werden die Verbindungen umgekehrt, so dass die Belegungen N mit der Erde verbunden sind, wenn sie sich in der Hälfte A_1 befinden, und mit der

Fig. 273.

inneren Wand von A , wenn sie in letztere Hälfte übergehen. Dadurch ladet sich dieselbe allmählich stärker positiv. Dieser Wechsel der Verbindungen wird wiederholt bis zur genügend starken Ladung der inneren Wände von A A_1 vorgenommen. Dann werden beide inneren Wände isolirt und der eine Draht, z. B. $p_1q_1r_1$, mit der Erde, der andere, pqr , mit dem zu elektrisirenden Körper verbunden.

Die negative Elektricität, welche beim Verweilen in der Hälfte A_1 in den durch $p_1q_1r_1$ mit der Erde verbundenen Belegungen N influenzirt wird, wird beim Uebergang derselben in die Hälfte A auf Draht pqr und die damit verbundenen Körper übertragen. Bei umgekehrter Verbindung des Körpers mit $p_1q_1r_1$ und von pqr mit der Erde wird derselbe positiv geladen.

Eine auf demselben Princip beruhende praktischere Construction, 1115 bei welcher die Maschine ohne vorherige Umänderungen der Leitung

sich häufig selbst anregt, ist im Jahre 1865 von Töpler¹⁾ ausgeführt worden.

Töpler's Maschine, Fig. 274, besteht aus einer um eine verticale Axe durch einen Schnurlauf etwa 15- bis 18 mal in der Minute umlaufenden Glasscheibe, welche oberhalb mit zwei halbkreisförmigen, 5 bis 6 cm breiten Stanniolstreifen *p* und *q*, und gerade unter den Streifen mit zwei

grossen Sektoren *A* und *B* von Stanniol beklebt ist, die mit den Streifen einzeln verbunden sind. Auf den Streifen auf der Glasplatte schleifen zwei Federn oder Büschel von sehr feinem Draht *e, f*, welche mit zwei auf Glasfüssen stehenden Auffangstäben verbunden sind, in deren Enden zwei in Kugeln *i* und *k* endende Metallstäbe mit Ebonitgriffen verschoben werden. Auf die Stäbe sind noch zwei Metallhalter aufgesetzt, in denen

¹⁾ Töpler, Pogg. Ann. 125, 468, 1865.

zwei Metallspitzen r und s in verschiedenen Entfernungen einander gegenübergestellt werden können. Unter die eine Hälfte der Glasscheibe wird eine z. B. positiv elektrisirte Metallplatte A_1 gebracht.

Die positive Elektricität dieser Platte vertheilt durch Influenz die Elektricität in der darüber befindlichen Stanniolbelegung Aq , welche gerade die Feder f berühre; die negative Elektricität sammelt sich in der Belegung selbst an, während die positive durch f der Spitze s und Kugel i zuströmt. Wird die Glasscheibe im Sinne des Pfeiles gedreht, so dass der Stanniolstreifen q die Feder e erreicht, so geht die negative Elektricität der Belegung Aq bei fortgesetzter Drehung zum Theil auf e , k und r über. Zugleich kommt aber Streifen p mit f in Contact und ladet sich positiv, die Influenz durch die elektrische Platte A_1 vermehrt dann diese Ladung u. s. f., so dass sie sich bis zur Funkenentladung zwischen i und k steigert. Stehen i und k zu weit von einander, so wird die Ladung so gross, dass elektrische Ausgleichungen im Apparat, namentlich zwischen den Sektoren und der elektrisirten Platte A_1 eintreten und so den Apparat unwirksam machen. Dies wird wesentlich vermieden, wenn an Stelle von A_1 eine auf der Unterseite mit Stanniol belegte, oberhalb lackirte Glasplatte verwendet wird und die Spitzen r und s einander so weit genähert werden, dass bei zu grosser Ladung die Entladung zwischen ihnen übergeht.

Da die elektrische Dichtigkeit, wenn die Scheibe ruht, schnell abnimmt, und die Maschine unthätig wird, vereint Töpler zwei Maschinen zu einer, indem er auf derselben Axe unter der beschriebenen Scheibe noch eine zweite ähnlich vorgerichtete, kleinere anbringt, auf der die Federn e_1 und f_1 schleifen, von denen e_1 durch eine Klemmschraube mit A_1 , f_1 mit der Erde communicirt. Eine der Platte A_1 ganz ähnliche Platte a_1 steht durch eine Klemmschraube l_1 mit dem Leitungssystem ekr in Verbindung. Wird zuerst Platte A_1 positiv geladen, während A von f , a von f_1 berührt wird, und die Axe in Rotation versetzt, so ladet sich Platte a_1 negativ, die negative influenzirte Elektricität von Platte a geht auf f_1 über, die positive beim Herantreten von a auf e_1 und zum Theil auf Platte A_1 u. s. f., so dass A_1 immer stärker geladen und ebenso die Potentialdifferenz auf den Leitersystemen fis und ekr immer grösser wird. Ein Theil der Elektricität von a bleibt freilich in a und wird bei weiterer Drehung durch f und m_1 zur Erde abgeleitet.

Häufig genügt schon die Reibung an der Luft oder den Contactfedern, um der einen Scheibe so viel Elektricität zu ertheilen, dass durch diese Verstärkung die Maschine zum Maximum der Wirkung gelangt.

Ein anderes Multiplicationsverfahren zur Erzielung grösserer Elektricitätsmengen ist im Princip bereits von Volta ¹⁾ angegeben worden.

¹⁾ Volta, Collezione delle opere [1] 1, 118. Firenze 1816. Riess, Reibungselektr. 1, 293.

Man soll den Kuchen eines Elektrophors reiben, mit dem Deckel den Kuchen eines zweiten elektrisiren, mit dessen Deckel den des ersten stärker laden u. s. f.

Dieses Verfahren zur Vermehrung der Quantität der Elektrizität ist in völlig abgeänderter Form von W. Holtz zur Construction kräftiger wirkender Maschinen benutzt worden, welche mit dem Namen Holtz'sche Maschinen. Influenzmaschinen, Elektromaschinen ¹⁾. Elektrophormaschinen ²⁾ bezeichnet worden sind.

- 1118 Die eine Maschine dieser Art [die Holtz'sche ³⁾ Influenzmaschine erster Art] hat im Wesentlichen die folgende Einrichtung ⁴⁾.

Fig. 275.

Auf eine durch einen Schnurlauf in schnelle Rotation versetzbare Stahlaxe, welche von einer dicken Hülle von Ebonit umgeben ist, ist eine (beiderseits lackirte) Scheibe *B* von dünnem Glase aufgesetzt. Hinter derselben ist zwischen Ebonithaltern eine zum Durchlassen der Axe in der Mitte durchbrochene zweite Scheibe *A* fest aufgestellt, welche an zwei

¹⁾ Poggendorff, Berl. Monatsber. 1870, S. 275; Pogg. Ann. 141, 161, 1870. — ²⁾ Vgl. Riess, Berl. Monatsber. 1869, S. 861; Abh. II, S. 82; Pogg. Ann. 140, 276, 1870. Ob man mit Riess die Influenzmaschine Elektrophormaschine, die Belegungen „Kuchen“ nennen will, hängt selbstverständlich ganz davon ab, wie weit man den Begriff des Elektrophors ausdehnen will. — ³⁾ Holtz, Pogg. Ann. 126, 157; 127, 320, 1865; 130, 287, 1867 (mit mehreren Scheiben). — ⁴⁾ Nach einer Construction von Stöhrer.

im horizontalen Durchmesser gegenüberliegenden Stellen von ovalen, gegen die Axe sich verengenden Löchern a' und b durchsetzt ist. Auf diese feste Scheibe sind auf der der drehbaren Scheibe abgekehrten Hinterseite die Belegungen d und f , Papiersectoren mit einem Centriwinkel von etwa 60° geklebt. Sie sind in Verbindung mit schmalen, neben den Löchern ihnen gegenüber auf die Vorderseite der festen Scheibe geklebten Papierstreifen, die zugleich zwei zu einer oder mehreren Spitzen oder einer Schneide zugeschärfte dünne, gegen die drehbare Scheibe vorgebogene Metallbleche tragen. Die hintere Scheibe steht in einem Schlitz in einer Ebonitplatte z , welche durch eine Schraube näher oder ferner an die drehbare Scheibe gerückt werden kann. Oberhalb der Drehungsaxe der beweglichen Scheibe hängt sie in einem Schlitz in einem Ebonitstab, mit dem sie ebenfalls verschoben werden kann. An beiden Seiten wird sie durch Ebonitknöpfe gehalten. Vor der drehbaren Scheibe, gegenüber den horizontal liegenden Streifen, befinden sich zwei Aufsauger, Metallkämme, die an Metallstäben mit durchbohrten Metallkugeln befestigt sind. Diese Stäbe stehen auf sorgfältig lackirten Glasstäben mit Ebonitfassungen, welche sich auf ihren Lagern verschieben lassen. Durch die durchbohrten Kugeln gehen zwei conaxiale, mit Ebonitgriffen versehene Metallstäbe, auf deren einander zugekehrten Seiten verschiedene Elektroden, aufgeschliffene Metallkugeln, Platten u. s. f. aufgesetzt werden können. Da die Entladung nach aussen am leichtesten an den Stangen dieser Conductoren an ihrer Austrittsstelle aus den Ebonithaltern ¹⁾ eintritt, werden letztere daselbst zweckmässig halbkugelförmig ausgehöhlt. Alle Fassungen bestehen möglichst aus Ebonit, der sorgfältigst lackirt wird, um die Bildung von Schwefelsäure auf seiner Oberfläche durch den Sauerstoff (resp. das bei dem Spiel der Maschine erzeugte Ozon oder die Salpetersäure) der Luft zu vermeiden.

Ausserdem ist an der festen Axe der drehbaren Scheibe ein der letzteren paralleler Metallstab tv , der Querstab oder Hülfsconductor oder schräge Conductor, befestigt, welcher sich um seinen Halbirungspunkt drehen lässt. Er kann auch an einem besonderen, auf dem Gestell der Maschine zwischen den Auffängern aufgestellten Metallbügel angebracht sein. Er ist mit Metallspitzen („neutralen Kämmen“) auf der der drehbaren Scheibe zugekehrten Seite versehen und wird so eingestellt, dass seine Axe etwa den von den Löchern abgekehrten Kanten der Papiersectoren der festen Scheibe gegenübersteht. Unter die Auffänger kann man zwei Leydener Flaschen stellen, deren Drähte in Löcher der Auffänger passen und deren äussere Belegungen durch einen unterhalb liegenden Stanniolstreifen verbunden sind, so dass sie nach Art der Cascadenbatterien wirken. (In der Figur ist nur eine derselben gezeichnet.)

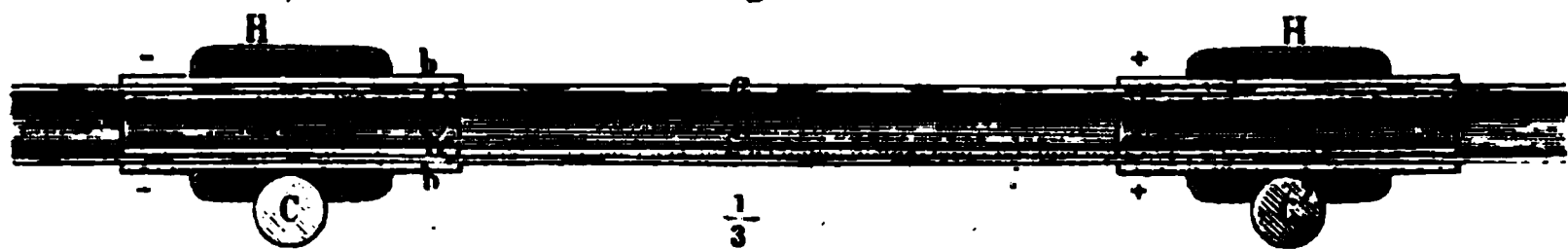
Man kann diese Flaschen auch zunächst, statt mit einem inneren Leitungsdraht, nur mit Glasröhren versehen, auf welche die Conductoren

¹⁾ Holtz, Pogg. Ann. 156, 627, 1875.

sich stützen. Senkt man durch verticale Löcher in den Kugeln der Conductoren oben Metallkugeln tragende Metallstäbe bis auf den Boden der Flaschen, so werden letztere dadurch mit ihnen verbunden.

An Stelle dieses Flaschensystems hat Holtz eine beiderseits offene Glasröhre *G*, Fig. 276, von etwa 1 cm Durchmesser nahe an ihren Enden

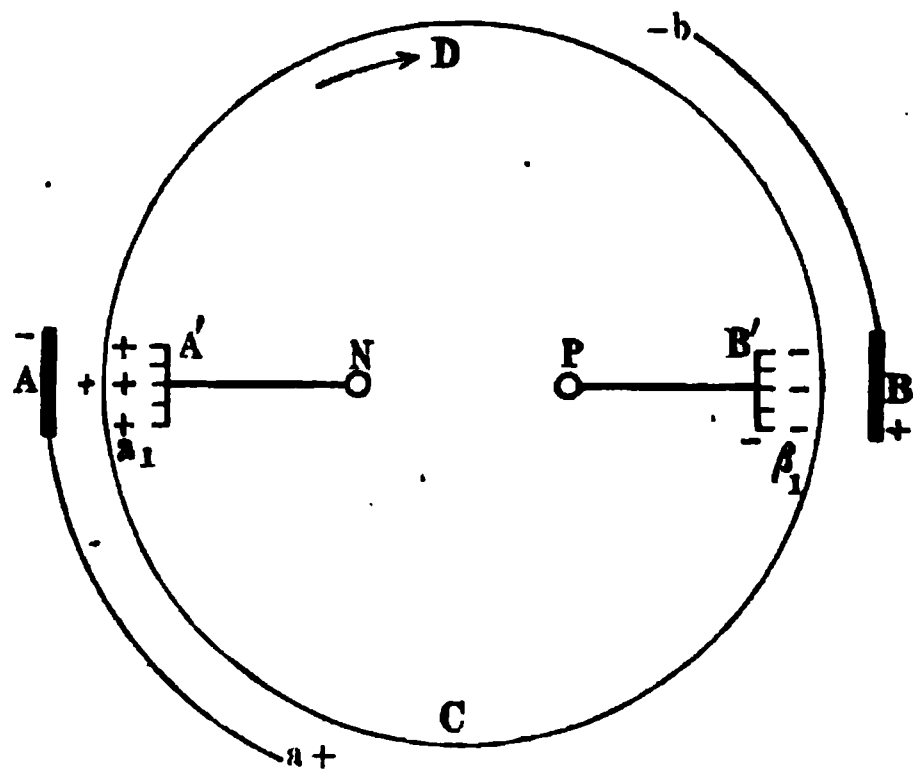
Fig. 276.



innen und aussen mit Stanniolringen *bb* und *b₁b₁* belegt und daselbst mit Holzfassungen *HH* bedeckt, welche sich auf die Zuleiter zu den Elektroden vor den Kämmen auflegen. Die inneren Belegungen sind durch einen schmalen Stanniolstreifen *S* verbunden.

- 1119 Das Spiel der Maschine lässt sich übersehen, wenn man nach Bertin ¹⁾ die drehbare Scheibe als einen Cylinder (Fig. 277) darstellt, dem aussen die Papierbelege *A* und *B* mit ihren Spitzen *a* und *b*, innen die

Fig. 277.



Aufsauger *A'* und *B'* mit ihren Kugeln *P* und *N* gegenüberstehen.

Wir wollen zuerst annehmen, die Papierbelege seien schmale Streifen und der abgeleitete Querstab sei von der Scheibe entfernt. Die Kugeln *N* und *P* seien in Contact. Der Belegung *A* werde durch Berührung mit einem geriebenen Ebonitstab negative Elektrizität zuertheilt ²⁾. Als Vorderfläche der rotirenden Scheibe be-

zeichnen wir die dem Experimentator und den Aufsaugern zugekehrte, als Hinterfläche die der festen Scheibe mit den Belegungen zugekehrte Seite.

Dann wird zunächst durch Influenz die Scheibe dielektrisch polarisirt, so dass ihre Molecüle die positiven Pole *A* zu-, die negativen *A* abkehren. Zugleich strömt durch Influenz auf den Kamm *A'* auf die ihm

¹⁾ Bertin, Ann. de Chim. et Phys. [4] 13, 191. — ²⁾ Will man die Belegung positiv laden, so dient dazu eine Platte oder ein Stab von Ebonit, Glas, Porcellan, Glimmer, welche mit einem mit Leder bekleideten amalgamirten und abgeleiteten Holzstreifen gerieben stark positiv elektrisch werden (Poggendorff, Pogg. Ann. 154, 643, 1870).

zugekehrte Vorderfläche der Scheibe bei α_1 positive Elektricität über, welche diese Polarisirung befördert. Kugel N ladet sich dadurch negativ. Event. geht, wenn N und P in Contact sind, die negative Elektricität bis zum Kamm B' und begiebt sich von da zum Theil auf die Vorderfläche der drehbaren Scheibe bei β_1 , wodurch einerseits ihre Molecüle daselbst ihre positiven Pole der Vorderfläche, ihre negativen der Hinterfläche zukehren, andererseits die Belegung B influenzirt wird, so dass sie an der B' gegenüberliegenden Stelle positiv, an den ferneren Stellen, namentlich an der Spitze b , negativ elektrisch wird. Dreht sich die Scheibe im Sinne des Pfeiles von A über D nach B , so langt zunächst die bei α_1 mit freier positiver Elektricität geladene Vorderfläche, ebenso die daselbst durch die Polarität der Molecüle positive Hinterfläche gegenüber der negativen Spitze b an. Durch Influenz auf dieselbe geht die negative Elektricität von ihr auf die Hinterfläche der Scheibe über, die Belegung B ladet sich stärker positiv als vorher. Durch ihre Influenz wird nun wiederum in Kamm B' negative Elektricität influenzirt, welche auf die Scheibe bei β_1 übergeht, die selbst noch stärker dielektrisch polarisirt wird, während die positive, von A kommende Elektricität der Vorderfläche diesen Uebergang befördert, bezw. auf den Kamm B' übertritt. Bei weiterer Drehung der Scheibe gelangen von β_1 aus die negativen Stellen der Vorder- und Hinterfläche nach a , die negative Elektricität beider bedingt ein Ausströmen von positiver Elektricität von der Spitze a auf die Hinterfläche der Scheibe, die dadurch daselbst ihre negative Ladung in eine positive umkehrt; die Belegung A selbst wird noch stärker negativ geladen u. s. f. Ist die Ladung der Belegungen A und B auf eine gewisse Höhe gestiegen, so ist die Dichtigkeit der aus A' nach N strömenden negativen, aus B' nach P strömenden positiven Elektricität so gross, dass man die Kugeln N und P von einander trennen kann und die Elektricitäten sich daselbst in einem Funkenstrom ausgleichen, der ihren Uebergang vermittelt. Bald stellt sich eine constante Vertheilung der Ladungen ein. — Da die positive Elektricität der Scheibe auf die Spitze b schon aus der Ferne influenzirend einwirkt, ladet sich die Hinterfläche schon in einiger Entfernung von b negativ und umgekehrt von Spitze a positiv. Ebenso strömt aus dem Kamm B' der von D kommenden positiven Elektricität auf der Vorderfläche schon auf eine gewisse Entfernung die negative Elektricität entgegen und aus A' positive Elektricität der von C kommenden negativen Elektricität der Scheibe. Entsprechend den auch sonst auftretenden Unterschieden in den Lichterscheinungen an negativen und positiven Spitzen erscheinen am Kamm A' mehr oder weniger weit gegen C sich ausbreitende blaue Lichtbüschel, am Kamm B nur ein blaues, auf einen engeren Raum beschränktes Leuchten ¹⁾.

¹⁾ Wir weichen hier von den theoretischen Ausführungen von P. Riess ab (Berl. Monatsber. 1867, S. 194; Pogg. Ann. 131, 226; Abh. 2, 30; auch Berl.

1120 Nach der oben gegebenen Erklärung dürfen nur die Spitzen *a* und *b* die rotirende Scheibe berühren, nicht aber die Papierbelege *A* und *B*. Ersetzt man daher die Oeffnungen in der feststehenden Scheibe durch schmale, diametral gerichtete Schlitze, klebt die Belege neben dieselben auf die der rotirenden Scheibe abgekehrte Seite, und lässt durch die Schlitze nur die Spitzen *a* und *b* gegen erstere herantreten, so wirkt die Maschine, nicht aber, wenn die Belege auf der Vorderseite, die Spitzen auf der Hinterseite der festen Scheibe liegen. Indess ist die Anwendung von derartigen Scheiben mit schmalen Schlitzen statt der Fenster nicht zweckmässig, da die Maschinen schwächer wirken, wahrscheinlich, weil sich die durch die Entladungen gebildete Untersalpetersäure u. s. f. nicht entfernen kann und die Elektrizität ableitet ¹⁾).

Wendet man statt der Papierbelege Belege aus einem schlechteren Leiter an, so wirkt die Maschine nicht, da, wenn die in den Spitzen influenzirten Elektrizitäten aus ihnen ausströmen, die entgegengesetzten Elektrizitäten nicht von den Spitzen auf die Belegungen übergehen. Leiten die Belege zu gut, sind sie z. B. von Metall, so tritt ihre ursprüngliche Ladung in zu grosser Schnelligkeit zu den an ihnen befindlichen Spitzen über und von da direct auf die rotirende Scheibe. Hierdurch wird die Wirkung der Maschine vermindert. Deshalb ist ein Körper von mittlerer Leitungsfähigkeit, wie Papier, der geeignetste; aus demselben Grunde leistet eine etwas stumpfere Spitze an den Belegungen bessere Dienste, als eine oder mehrere scharf zugespitzte ²⁾).

Bringt man die Papierbelege nur auf zwei schmalen getrennten Glasstreifen an, so wirkt die Maschine auch, versagt aber leicht, da sich von der rotirenden Scheibe die Elektrizität in die Luft zerstreut ³⁾. — Sind die Papierbelege, wie bei der beschriebenen Maschine, auf einer kreisrunden Glasplatte befestigt, so wird dieselbe auf der der rotirenden Scheibe zugekehrten Seite durch Influenz an den Stellen, wo erstere ihr mit positiver oder negativer Ladung gegenübersteht, bezw. negativ oder positiv elektrisch, wodurch in Folge der Anziehung der Elektrizitäten

Monatsber. 1872, S. 765; Pogg. Ann. 153, 534, 1873; Abh. 2, 39; eine ähnliche Theorie der Holtz'schen Maschine s. auch Righi, Mém. di Bologna [3] 6, 87, 1875), mit denen im Allgemeinen die obigen Betrachtungen übereinstimmen. Nach Riess würde durch Doppelinfluenz durch die negative Belegung *A* auf die Scheibe und den Kamm die Scheibe zunächst auf der Vorderfläche positiv, dann namentlich durch die Influenz dieser Ladung, weniger durch die der Belegung, in der Mitte negativ, auf der Hinterfläche positiv elektrisch. Während auf der Vorderfläche bei α_1 der Process wie beschrieben verlief, würde bei der Drehung die Spitze *b* die positive Elektrizität der Hinterfläche aufsaugen und dadurch Belegung *B* laden. Da indess die Hinterfläche bei α_1 nur durch die dielektrische Polarisation der Molecüle des Glases positiv geladen ist, also keine freie positive Elektrizität enthält, wenn nicht nach sehr lange dauernder Einwirkung durch Leitung im Glase eine solche Ladung eintritt, so müssen wir annehmen, dass von der Spitze *b* zunächst nur durch die Influenz der positiven Elektrizität der Vorderfläche bei *D* die negative Elektrizität auf die Hinterfläche übergeht, welche dann bis zur Spitze α gelangt.

¹⁾ Vgl. Hempel, Compt. rend. 62, 58, 1866. — ²⁾ Poggendorff, Berl. Monatsber. 1869; Pogg. Ann. 139, 158. — ³⁾ Riess, Abh. 2, 45.

der rotirenden Scheibe die Verluste vermieden werden. — Weinhold ¹⁾ bringt indess gar keine feste Scheibe an, sondern statt der Belegungen derselben als erregende Leiter Cylinder mit abgerundeten Enden aus polirtem, hartem Holze, welche auf Flintglasstäbe gesteckt sind. Die Polwechsel werden dadurch vermieden.

Eine Vergleichung der Maschinen mit leitenden rotirenden Sektoren 1121 (Töpler) und rotirenden Nichtleitern (Holtz) zeigt nach Töpler ²⁾, dass die ersteren sich sehr leicht selbst entladen, auch discontinuirliche Ströme liefern und eine begrenzte Schlagweite besitzen, dagegen gegen Luftinflüsse sehr wenig empfindlich sind, während diese Einflüsse auf die Erregung von Apparaten mit rotirenden Nichtleitern von grossem Einflusse sind, die letzteren aber die erstgenannten Uebelstände nicht in gleichem Maasse zeigen ³⁾.

Bedecken der ganzen Influenzmaschine mit einem Glaskasten mit 1122 einem doppelten Blechboden, der von unten geheizt werden kann, Trocknen der Luft unter dem Kasten mittelst Phosphorsäureanhydrid oder englischer Schwefelsäure, Vorstellen eines flach kreisförmigen, mit seinen Endflächen verticalen, innen mit Gasflammen geheizten Blechkastens, der unten ein paar Löcher, oben einen Schornstein zum Zu- und Abfluss der Luft trägt ⁴⁾, erhält die Maschine gewöhnlich in Thätigkeit. Um das Ozon und die salpetrige Säure zu entfernen, setzt man unter den Glaskasten Schalen mit Leinöl (nicht Terpentinöl, wodurch die Lackschichten erweicht werden können). Sind die Scheiben der Maschinen mit Staub bedeckt, so werden sie mit Wasser abgewaschen und getrocknet. Mit Schellack überzogene Scheiben müssen von Zeit zu Zeit neu lackirt werden, da der Ueberzug durch die Funken und Büschel an den Elektroden corrodirt wird. Bei gut isolirendem Glase ist das Lackiren nicht nöthig und nicht zweckmässig ⁵⁾.

Wird der Abstand der Kugeln P und N zu gross, so hört häufig 1123 die Maschine vorübergehend auf zu wirken, dann tritt eine Umkehrung ihrer Polarität ein, wie man an der Lichterscheinung an den Kämmen erkennen kann (s. w. u.). Der Grund ist, dass sich dabei allmählich das Leitersystem $A'N$ so stark negativ, das System $B'P$ so stark positiv

¹⁾ Weinhold, Zeitschr. f. physik. und chem. Unters. 1, 8, 1887; Beibl. 14, 916. — ²⁾ Töpler, Pogg. Ann. 127, 117, 1866. — ³⁾ Nach Carl (Carl's Rep. 5, 279, 375, 1869) konnte bei 200 Versuchen an 73 Tagen eine Holtz'sche Maschine 123 mal ohne vorherige Drehung, 74 mal mit vorheriger Drehung, 3 mal nicht erregt werden. Die Funkenlänge betrug 14 mal zwischen 0 bis 4,5 cm, 41 mal zwischen 5 und 9,1 cm, 145 mal 10 cm und mehr. Dabei war der Einfluss der Luftfeuchtigkeit augenscheinlich. — ⁴⁾ Nach Antolik, Wied. Ann. 19, 543, 1883. — ⁵⁾ S. hierüber Marangoni, Riv. scient. industr. 14, 37, 1882; Beibl. 6, 386. — Borchardt, Centralbl. f. Opt. und Mechanik 4, 33, 1883; Beibl. 7, 300.

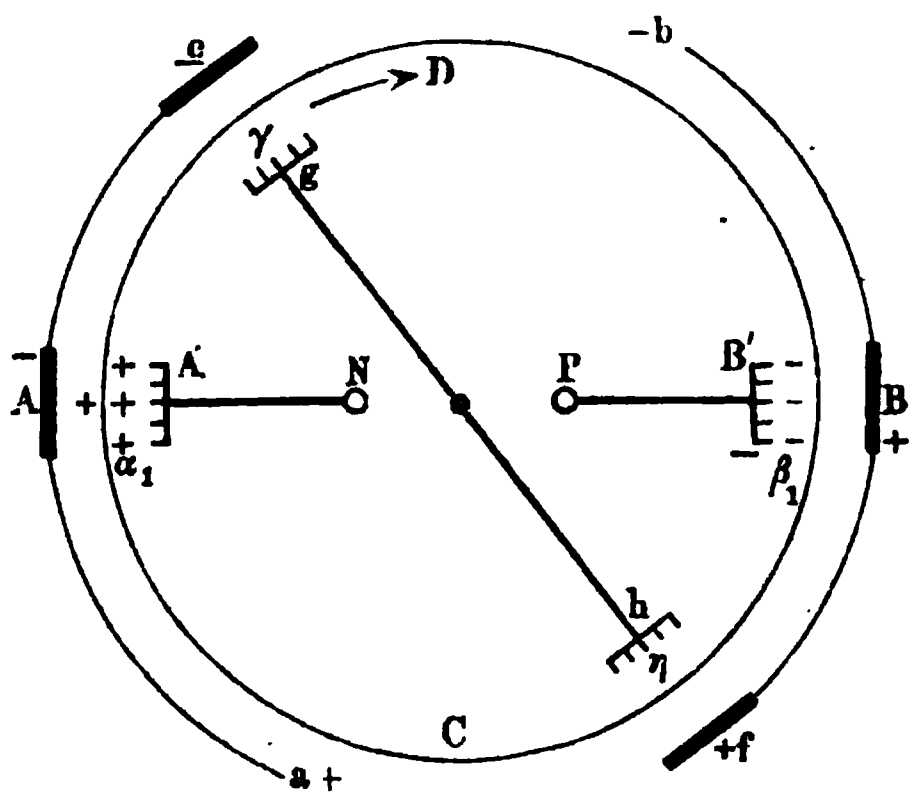
ladet, dass die z. B. von D kommenden Theile der Vorderseite der Scheibe positiv bleiben, wenn sie beim Kamm B' vorbeigehen. Gelangen sie dann vor die Spitze a , so wirkt die Influenz dieser positiven Elektrisirung der negativen auf der Hinterfläche entgegen; Spitze a strömt nicht mehr positive, sondern negative Elektricität aus, wodurch Belegung A unelektrisch oder positiv geladen wird. Gelangt ferner die bei a negativ geladene Stelle der Hinterfläche der Scheibe zur Spitze b , so wird wiederum durch Aufsaugung derselben die Belegung B negativ statt positiv, und so hört die Maschine auf zu wirken oder kehrt ihre Polarität um.

Die Umkehrungen treten in regelmässigeren Intervallen ein, wenn man die beiden Conductoren N und P mit den beiden Belegungen einer Leydener Flasche, eines Condensators oder mit den inneren Belegungen zweier ausserhalb verbundener Flaschen verbindet ¹⁾.

- 1124 Je grösser die Belegungen A und B sind, je mehr Elektricität sie enthalten, desto schwieriger muss bei einem gegebenen Abstände zwischen N und P diese Umkehrung eintreten, so also, wenn dieselben statt weniger Grade von A gegen D und B gegen C einen Sector von etwa 60° umfassen. Dann kann es kommen, dass die Maschine nur unthätig wird und durch die Zerstreuung der überschüssigen Elektricitäten von N und P aus in die Luft wieder im früheren Sinne sich selbst erregt.

- 1125 Die erwähnten Uebelstände werden vermieden, wenn man, wie erwähnt, die Belegungen auf der den Spitzen abgekehrten Seite auf etwa

Fig. 278..



60° ausdehnt und ausserdem letzteren gegenüber vor der Vorderfläche der Scheibe den ihr parallel und diametral gestellten, conaxial zur Scheibe drehbaren Querconductor ²⁾ befestigt, welcher an seinen der Scheibe zugekehrten Enden mit „neutralen Kämmen“ versehen ist.

Der Uebersicht halber wollen wir annehmen, wie es in der That bei früheren Maschinen üblich war, dass vor den Kämmen des Quer-

stabes g, h (Fig. 278) besondere Belegungen e, f auf der festen Scheibe angebracht seien, die durch Leiter, schmale Papierstreifen u. s. f. mit den vor

¹⁾ Rossetti, N. Cimento [2] 11, 5, 1874. — ²⁾ Der Hilfsconductor ist nach Anwendung zweier diametraler Hilfskämme durch Holtz (Pogg. Ann. 127, 323, 1865) zuerst von Poggendorff (Berl. Monatsber. Febr. 1867) benutzt worden.

den Conductorenkämmen befindlichen Belegungen A , B verbunden sind. Sind die Belegungen A und e negativ, so geht zunächst bei der Belegung e und unter dem Kamm g die positive Ladung der Vorderfläche der Scheibe ganz ebenso vor sich, wie früher, ebenso der Process vor der Spitze b und dem Kamm B' . Ist aber hierbei der von $A'N$ isolirte Conductor PB'' so stark positiv geladen, dass nicht mehr positive Elektricität von der Scheibe auf ihn übergeht, so gelangt letztere bis an den Kamm h des Querstabes, wo sie sich mit der von g kommenden negativen ausgleichen kann. Dadurch wird verhindert, dass diese positive Elektricität bis zur Spitze a und Kamm A' kommt und so die Ladung umgekehrt wird. Auch die Kämmen A' und B' der nicht verbundenen Conductoren $A'N$ und $B'P$ nehmen an der Ladung der Scheibe Theil, indess in geringerem Grade, als die Kämmen g und h des Querstabes, da in ihnen freie Elektricitäten zurückbleiben, welche der Vertheilung der Elektricitäten in ihnen durch die Belegungen und den Uebergang der betreffenden Elektricität auf die Vorderfläche der Scheibe entgegenwirken. Wenn daher die einzelnen Stellen der Vorderfläche der Scheibe beim Vorübergang bei dem Kamm A' und bei getrennten Conductoren $A'N$ und PB' bereits positiv geladen sind, so kann sich diese Ladung beim Vorübergang bei Kamm g noch so weit steigern, wie schon bei α_1 , wenn die Conductoren $A'N$ und PB' allein, aber mit einander verbunden verwendet worden wären, sonst aber die Abstände der Kämmen und Belegungen von der beweglichen Scheibe bei α_1 und γ , und ebenso bei β_1 und η die gleichen wären.

Das Verhältniss ist ganz dasselbe, wie wenn ein Körper, der einer schwachen Influenz ausgesetzt gewesen ist, nunmehr einer stärkeren Influenz im gleichen Sinne unterworfen wird, durch die er auch stärker geladen wird ¹⁾.

Somit erscheinen in diesem Falle die gleichen Lichterscheinungen an den beiden, je den verbundenen Belegungen A und e , sowie B und f gegenüberstehenden Kämmen A' und g , sowie B' und h . Sind die Conductoren $A'N$ und PB' mit einander verbunden, so ladet sich gleich vor ihnen die Scheibe bis zum Maximum.

Liegen dann die Belegungen e und f etwas weiter von ihr ab, oder die Kämmen g und h etwas näher daran, so kann, indem Kamm g von der positiven Elektricität der Vorderfläche der Scheibe stärker influenzirt wird, als von der negativen Belegung e und ebenso Kamm h von der ihr gegenüberstehenden negativen Vorderfläche stärker, als von der positiven Belegung f , aus g negative, aus h positive Elektricität auf die Scheibe übertreten und so ihre Ladung schwächen. Dabei sind die Lichterscheinungen von den Kämmen A' und g einander entgegengesetzt, ebenso von B' und h ²⁾.

¹⁾ Riess, Berl. Monatsber. 1870, S. 1. Poggendorff, Berl. Monatsber. 1870, S. 275; Pogg. Ann. 141, 161, 1870. — ²⁾ Vgl. hierüber Riess, Berl. Monatsber. 1870, S. 1. Die oben gegebenen Erklärungen weichen an den bereits

Lässt man die Belegungen A und B fort, so dass nur die Belegungen e und f direct durch Leiter mit den Spitzen b und a verbunden sind, so wirkt die Maschine ebenfalls; da indess hierbei nur von der Vorderfläche der rotirenden Scheibe Elektricität auf die Conductorenkämme A' und B' übergeht, die Influenz der Belegungen A und B aber fortfällt, so ist die Wirkung schwächer.

Mittelst des Querstabes kann man bei einer Maschine, welche z. B. ohne denselben zwischen den Kugeln N und P der Conductoren z. B. 7 cm lange Funken giebt, unter Anwendung der vier Belegungen A, B, e, f die Funkenlänge auf 16 cm, unter Benutzung der Belegungen e und f allein auf 14,5 cm steigern ¹⁾.

- 1126** Die Ausgleichungen der Elektricitäten im Querstabe kann man direct nachweisen, wenn man ihn in der Mitte unterbricht und daselbst eine evacuirte Entladungsröhre einschaltet ²⁾. Die Lichterscheinungen in derselben geben die Richtung des Stromes an.

Ebenso wie bei direct verbundenen Conductoren ist auch bei Einschaltung einer Entladungsröhre zwischen ihnen der Querstab überflüssig, da zur Entladung in derselben nur ein geringes Potential erforderlich ist ³⁾.

- 1127** Zu nahe darf man die Kämme des Querconductors nicht an die Conductorkämme bringen, da sie sonst den Conductoren durch Spitzenwirkungen Elektricität entziehen. Man kann dies nachweisen, indem man den Querstab isolirt und eine der Elektroden ableitet. Der Querstab ladet sich dann bei zu grosser Nähe mit der Elektricität der nicht abgeleiteten Elektrode ⁴⁾.

Mit wachsender Funkenlänge zwischen N und P muss deshalb der Winkel zwischen den Conductoren und dem Querstabe vergrössert werden. Liegt die Funkenstrecke näher an dem positiven Elektrodenhalter, so kann man den Querstab den Elektroden mehr nähern, als im gegentheili-

S. 946, Anm., erwähnten Punkten von denen von Riess ab. — Bei einer anderen, aber weniger empfehlenswerthen Construction von Holtz (Pogg. Ann. 136, 171) werden ausser den, kleinen Belegungen gegenüberstehenden Conductoren, noch deren zwei andere, im Winkel von je 90° gegen die ersten gedrehte, ebenfalls mit Kämmen versehene Hilfsconductoren der Scheibe gegenübergestellt, von denen ein jeder mit dem ihm in der Richtung der Drehung der Scheibe folgenden Conductor verbunden ist. An den Hilfsconductoren wirken hier namentlich die auf der festen Scheibe allmählich sich herstellenden Ladungen influenzirend.

¹⁾ Riess, Berliner Monatsbericht 1870, S. 1; Pogg. Ann. 136, 171. —

²⁾ Poggenдорff, Berl. Monatsber. 1870, S. 275; Pogg. Ann. 141, 161, 1870. —

³⁾ Ueber die Vorgänge, wenn man eine Influenzmaschine ohne oder mit Hilfsconductor, im letzteren Falle mit oder ohne grosse Papierbelege, sei es durch geladene Flaschen ladet, die mit den Elektroden verbunden sind, sei es durch den Strom einer anderen Maschine, auch bei Vertauschung der diametralen Elektroden mit dem Hilfsconductor; siehe die ausführliche Abhandlung von Poggenдорff, Berl. Monatsber. 1870, S. 275; Pogg. Ann. 141, 161, 1870. —

⁴⁾ Riess, Berl. Monatsber. 1876, S. 234; Abh. 2, 61; Pogg. Ann. 160, 486, 1876.

ligen Falle, wohl weil in diesem Falle die negative Elektricität, die sich wesentlich zuerst entladet, eine geringere Dichtigkeit erhält ¹⁾).

Würde man an der festen Scheibe vier Belege mit nach derselben Seite gerichteten Spitzen im Abstände von je 90° anbringen, vor jedem derselben an der rotirenden Scheibe einen Conductor mit Spitzenkamm befestigen, die diametral gegenüberstehenden Conductoren unter einander und je mit einer Kugelelektrode verbinden, so erhielte man die doppelte Elektricitätsmenge wie vorher, da nunmehr auch die Zahl der Erregerstellen die doppelte ist ²⁾.

Statt durch Erregung der Belegungen kann man die Influenzmaschine erster Art auch durch Verbindung der getrennten Conductoren mit den beiden Belegungen einer geladenen Leydener Flasche oder den entgegengesetzt geladenen inneren Belegungen zweier aussen verbundener Flaschen erregen, wenn man dabei die Scheibe in Drehung versetzt ³⁾.

Besitzt die Maschine keinen diametralen Hülfsconductor, so zeigen die Kämme durch ihre Lichterscheinung die Ausströmung der ihnen zuertheilten Elektricitäten; die Flaschen entladen sich vollständig; dann aber laden sie sich wieder im entgegengesetzten Sinne u. s. f. Schaltet man eine Entladungsröhre oder ein Galvanometer zwischen den Belegungen der Flaschen und den Kämmen ein, so kann man die abwechselnde Richtung der Ströme zwischen ihnen nachweisen.

Mit dem diametralen Conductor dauert dagegen das Ausströmen der Elektricitäten der Flaschen aus den Elektrodenkämmen nur kurze Zeit, alsbald erscheinen die entgegengesetzten Lichterscheinungen, zuerst auf dem nächstliegenden Kamm des diametralen Conductors, dann auch auf der betreffenden Elektrode. Die Flaschen laden sich immer stärker im ursprünglichen Sinne bis zu einem Maximum ⁴⁾.

¹⁾ Poggendorff, l. c. — Statt des Querconductors bringt Riess in 90° Entfernung von den beiden Belegungen A und B eine dritte mit A verbundene an und vor derselben vor der beweglichen Scheibe einen mit B verbundenen Kamm, welche beide zugleich zur Erde abgeleitet sind. Die Wirkung ist ohne weitere Erklärung deutlich. Hierbei sind aber die Conductorensysteme ungleich; Pogg. Ann. 140, 168, 1870; Abh. 2, 69. Eine Beschreibung einer solchen Maschine s. Riess, Berl. Monatsber. 1874, S. 196; Abh. 2, 73. — Lommel (Wied. Ann. 25, 678, 1885) giebt der feststehenden Scheibe der Holtz'schen Maschine keine Ausschnitte, die Papierbelege umfassen etwas mehr als einen Quadranten und tragen an dem dem Querconductor abgelegenen Ende einen sich um den Rand der Scheibe umbiegenden, an dieselbe gekitteten Metallstreifen mit einem gegen die vordere Seite der drehbaren Scheibe gekehrten Spitzenkamm von Messing. Diese Kämme ersetzen die gegen die hintere Seite der drehbaren Scheibe gekehrten Papierspitzen der Belege der gewöhnlichen Maschine. Die Maschine wird bei offenen Elektroden erregt. Die Ladung kehrt sich bei rechtläufiger Drehung nicht um, wohl aber bei einigen rückläufigen Drehungen.

²⁾ Poggendorff, Berl. Monatsber. April 1869; Pogg. Ann. 139, 158. —

³⁾ Rossetti, N. Cimento [2] 11, 5, 1874. — ⁴⁾ Poggendorff, Berl. Monatsber. 1870, S. 175; Pogg. Ann. 141, 161, 1870.

- 1130 Verbindet man die eine Elektrode der Maschine ohne diametralen Conductor mit einer einseitig belegten Glasplatte, die andere mit einer kleinen, vor der anderen Seite der Platte angebrachten Scheibe oder Spitze, und ist letztere mit dem mit der positiv geladenen Flasche verbundenen Kamm verbunden, so erhält man, wenn eine Entladung zwischen den einander genäherten Elektrodenkugeln eintritt, eine Lichterscheinung, wie wenn man eine Franklin'sche Batterie unter Verbindung ihres negativen Poles mit der Spitze, ihres positiven mit der Belegung der Glasplatte entladen hätte und umgekehrt. Aehnliches zeigt sich an den Rändern der mit den Elektroden verbundenen Belegungen einer Franklin'schen Tafel ¹⁾.

Im Moment also, wo der Funken zwischen den Elektrodenkugeln übergeht, ist der mit der positiven Elektrodenkugel verbundene Kamm und Zuleiter zu der unbelegten Seite der Platte negativ geladen. Es kann also keine Umkehrung der Maschine eintreten; der Elektrizitätsstrom derselben entladet sich gleichzeitig mit der Glasplatte durch die Kugeln. Sind aber die Kugeln zu weit von einander entfernt, so kann sich letzterer nicht zwischen ihnen ausgleichen; er ist dem Strom der Maschine entgegengesetzt, entladet sich durch die Kämme auf die Scheibe und bewirkt die Umkehrung.

- 1131 Die Ursachen dieser Erscheinungen sind die folgenden ²⁾: Wird ohne diametralen Conductor die aus der positiv geladenen Flasche durch den damit verbundenen Kamm A' , Fig. 279, auf die Vorderfläche der

Fig. 279.

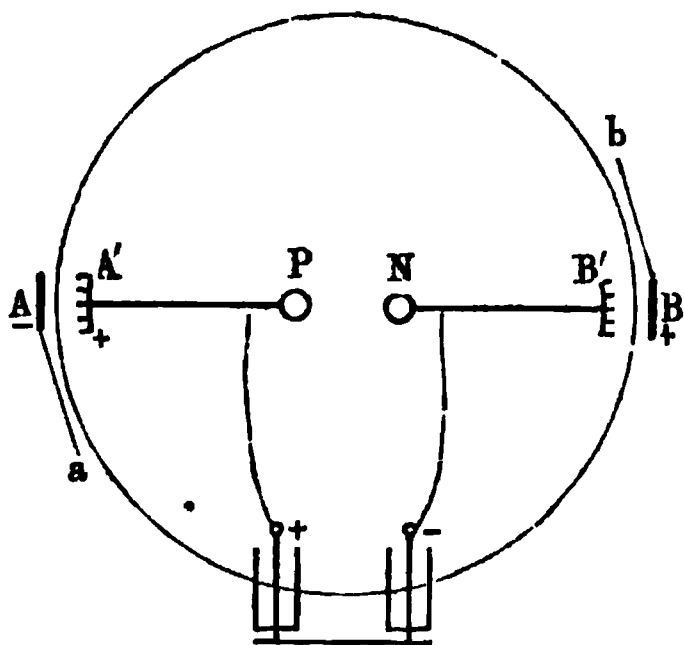
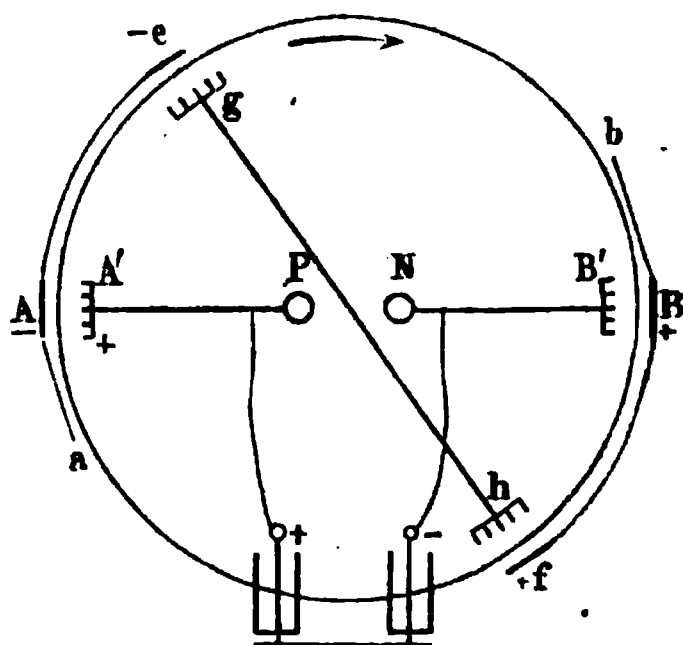


Fig. 280.



drehbaren Scheibe ausströmende positive Elektrizität bis zum anderen negativen Kamm B' fortgeführt, so entladen sich allmählich die Flaschen. Da aber auch die dem letzteren Kamm gegenüberliegende Belegung B der festen Scheibe ihre negative Elektrizität durch die Spitze b auf die Hinterfläche der drehbaren Scheibe strömen lässt und sich dadurch

¹⁾ Rossetti, l. c. Ferrini, N. Cimento 10, 49, 1873. — ²⁾ Rossetti, l. c.

positiv ladet, so strömt bei weiter gehender Entladung der Flaschen der Kamm B' negative Elektricität auf die Scheibe, die mit B' verbundene Flasche ladet sich entsprechend positiv.

Mit diametralem Conductor, Fig. 280, bewirkt die an die Scheibe vom positiven Kamm A' abgegebene positive Elektricität alsbald an dem derselben Belegung zugekehrten Kamm g eine Ausströmung von negativer Elektricität, während der andere Kamm h positive Elektricität auf die Scheibe treten lässt. Gelangt diese positive Elektricität auf der Scheibe bis zum Kamm A' , so hindert sie nicht nur den Austritt der positiven Elektricität aus A' , sondern ladet A' und die damit verbundene Flasche noch stärker bis zu einem Maximum.

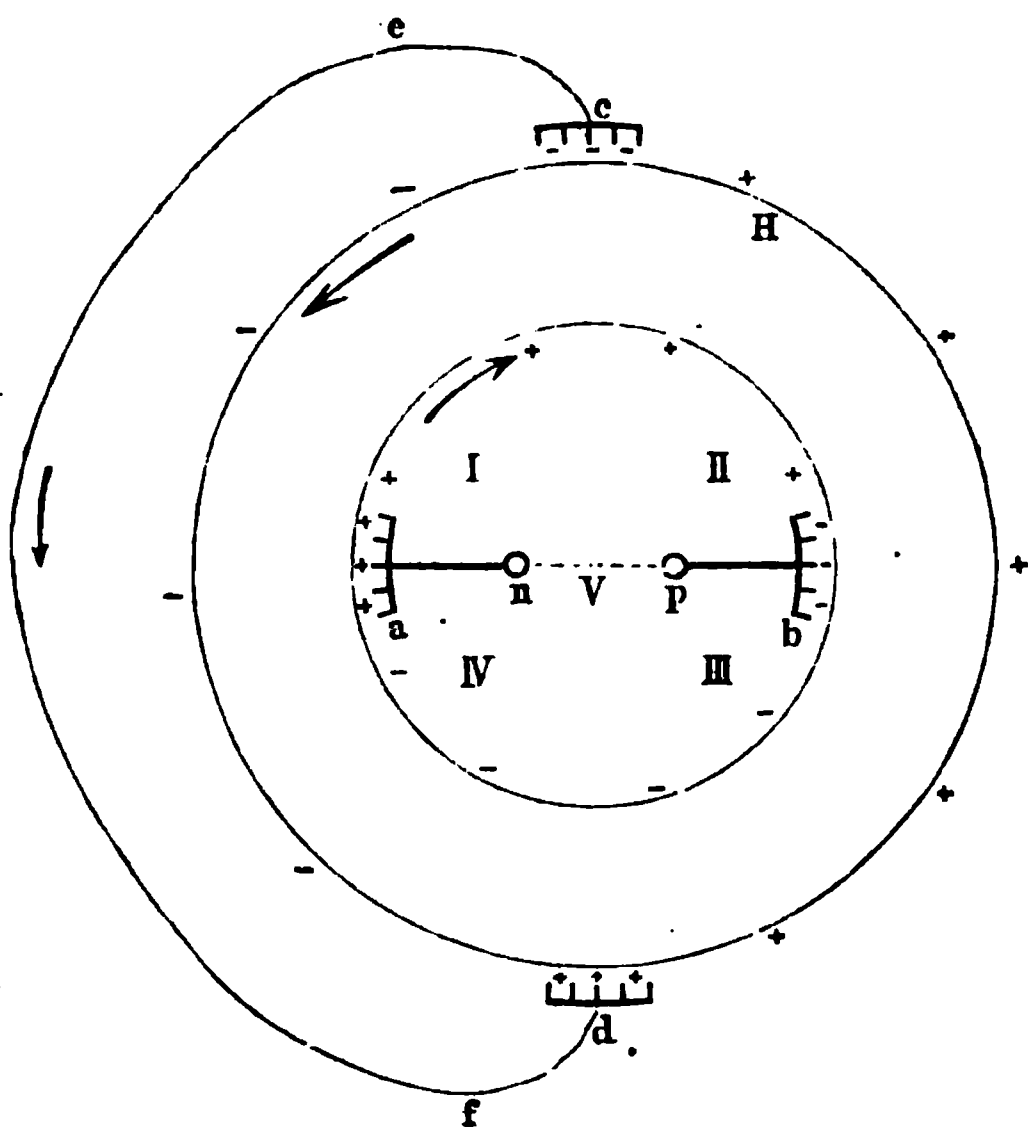
Die durch die Maschine selbst gelieferten Elektricitäten gleichen sich, wenn dieses erreicht ist, durch den diametralen Conductor aus ¹⁾.

Bei einer anderen Construction von Holtz ²⁾ sind an der Elektro- 1132
maschine die Belegungen völlig vermieden.

Die einfachste Form dieser „Elektromaschine zweiter Art“ ist zunächst schematisch die folgende: Zwei gleich grosse, parallel liegende

und conaxiale Glas-
scheiben V und H ,
welche in Fig. 281
als Cylindermäntel ge-
zeichnet sind ³⁾, wer-
den in entgegengesetz-
ter Richtung mit glei-
cher Geschwindigkeit in
Rotation versetzt. Je-
der von ihnen stehen
zwei diametral gegen-
überliegende Metall-
kämme a, b und c, d
gegenüber, von denen
die ersten beiden von
den beiden letzteren
einen Winkelabstand
von 90° haben. Die
Kämme a und b der
vorderen oder oberen
Scheibe tragen die

Fig. 281.



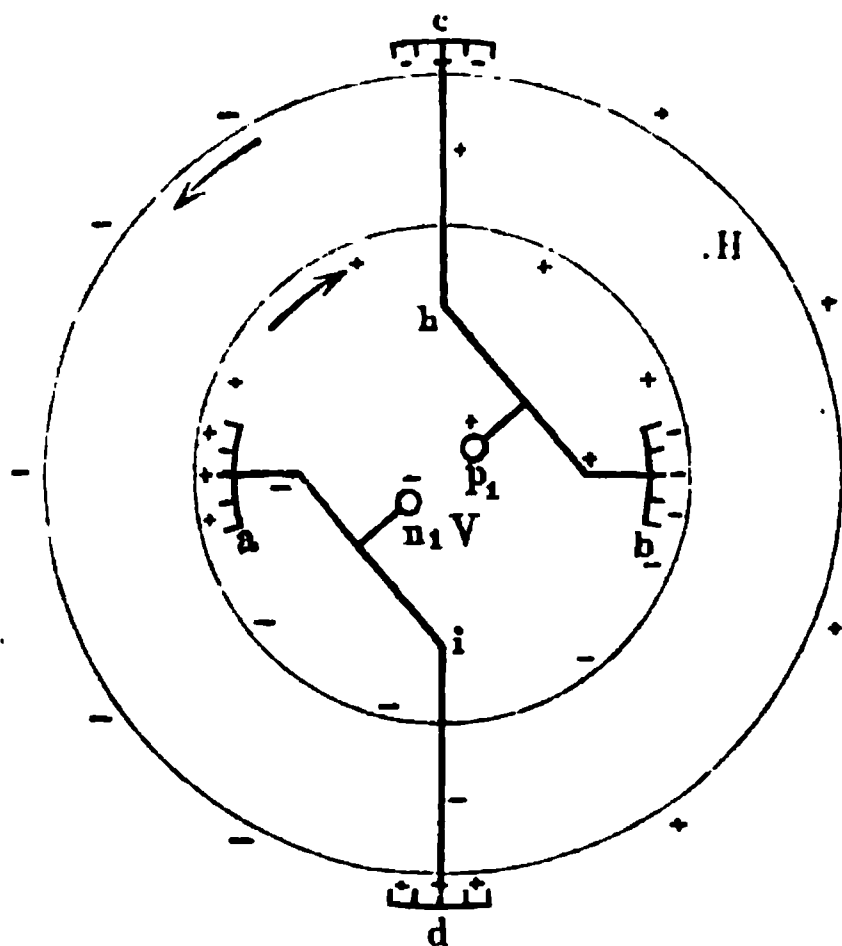
¹⁾ Vergl. eine andere Ansicht von Ferrini (l. c.). Eine Betrachtung der Umkehrungen, bei der auch die Luftverluste berücksichtigt sind, siehe auch Neyreneuf, Ann. de Chim. et Phys. [5] 5, 397, 1875. — ²⁾ Holtz, Pogg. Ann. 130, 128, 1867. — ³⁾ Poggendorff, Berl. Monatsber. 1872, S. 817; Pogg. Ann. 150, 1, 1873; auch Riess, Berl. Ber. 1867, S. 194; Pogg. Ann. 131, 226; Abh. 2, 33. Weitere Betrachtungen, wenn die eine Scheibe rotirt, die andere ruht, siehe Poggendorff, Berl. Monatsber. 1874, Jan. 1875, S. 53; Pogg. Ann. 153, 80, 1874.

Elektroden n und p , die der hinteren oder unteren c und d sind zunächst durch einen Draht ef metallisch mit einander verbunden.

Hält man vor die Hinterfläche der Scheibe H gegenüber Kamm a eine geriebene Ebonitscheibe, so strömt aus Kamm a durch Influenz positive Elektrizität auf die Vorderfläche von Scheibe V über. Sind die Elektroden p und n mit einander verbunden, so geht die negative Elektrizität von Kamm a durch Kamm b auf die rechte Seite derselben Scheibe V . Eine Entladungsröhre, welche zwischen p und n eingefügt wird, zeigt durch ihre Lichterscheinung die Richtung dieses Stromes an. Drehen sich die Scheiben, so dass die elektrischen Stellen von V vor die Kämme c und d kommen, so strömt Kamm c durch Influenz negative, Kamm d positive Elektrizität auf die Hinterfläche von Scheibe H aus, während sich in dem verbindenden Draht ef die entgegengesetzten Elektrizitäten ausgleichen. Gelangen jetzt die bezw. negativ und positiv elektrisirten Stellen der Scheibe H vor die Kämme a und b , so bedingen sie durch Influenz dort ein weiteres, verstärktes Ausströmen von positiver und negativer Elektrizität; man kann die erregende Ebonitplatte fortnehmen, die Kugeln der Elektroden n und p von einander entfernen und Funken schlagen zwischen ihnen über.

Hierbei polarisiren sich auch die Scheiben selbst. In den mit I und III bezeichneten Quadranten sind ihre Aussenflächen ungleichnamig, in den Quadranten II und IV gleichnamig geladen. Stehen die Glasplatten

Fig. 282.



sehr nahe, so sieht man an ihren Rändern in den letzten beiden Quadranten, namentlich in den positiven, Lichtbüschel hervorbrechen, die der Ladung der Aussenseite derselben gleichnamig sind und starken Ozongeruch verbreiten. Auch erscheinen zwischen den anderen Quadranten der Scheiben viele kleine glänzende Fünkchen, namentlich gegenüber den Kämmen¹⁾, in Folge der Influenz auf ihre einander zugekehrten Oberflächenschichten.

1133

Bei dieser Anordnung ist die Richtung des Stromes zwischen den Elektroden n und p von der Drehungsrichtung der Scheiben unabhängig; nur in dem Drahte fe wechselt die Stromesrichtung mit der-

¹⁾ Bereits von Holtz beobachtet.

selben. Es wird indess nur die vor der einen Scheibe entwickelte Elektrizität benutzt.

Unterbricht man aber den Draht $cefd$ bei h und i (Fig. 282) und verbindet h mit der Elektrode b , i mit der Elektrode a und endlich die Verbindungsdrähte hb und ai mit zwei Elektroden n_1 und p_1 , so geht zwischen beiden ein Strom positiver Elektrizität von p_1 nach n_1 über. In diesem Falle ist die in der Figur bezeichnete Rotationsrichtung festzuhalten. Werden die Scheiben entgegengesetzt gedreht, so strömt Kamm d negative, Kamm c positive Elektrizität auf die hintere Scheibe aus, während durch die Verbindungsdrähte von i nach a positive, von h nach b negative Elektrizität fließt und so die von den Kämmen b und a aus nach den Elektroden n und p fließende Elektrizität neutralisirt. Die Wirksamkeit der Maschine erlischt.

Bringt man vor der Scheibe V ohne die abwechselnden Kämmen zu 1134 verbinden, wie in Fig. 282, noch einen diametralen Conductor an, der zwei um etwa 45° gegen die vier schon vorhandenen Kämmen gedrehte

Fig. 283.

Kämme trägt, so befördert er bei der gezeichneten Drehungsrichtung die Wirkung zwischen den Elektroden n und p . Dabei müssen seine Kämmen vor den Quadranten I und III stehen.

Ist nämlich die Maschine bei verbundenen Elektroden n und p erregt und zieht man letztere aus einander, so können sie in Folge der Ansammlung der negativen Elektrizität in n und der positiven in p nur Elektrizität auf die vordere Scheibe ausströmen und somit würde die Influenz auf die hinteren Kämmen abnehmen.

Ist aber vor der Trennung der Elektroden der diametrale Conductor zwischen den Quadranten I und III angebracht, so kann er nach der Trennung der Elektroden von der stärker elektrisirten Hinterscheibe stärker influenzirt werden, als von der näheren, aber schwächer elektrisirten Vorderscheibe, er giebt aus dem Kamm vor I positive, aus dem vor III negative Elektrizität aus und ladet so die Scheibe von Neuem, so dass die Kämmen

c und d stärker influenzirt werden. Im diametralen Conductor entsteht, wenn die Elektroden in Contact sind, ein positiver Strom von I nach III, wenn sie weit getrennt sind, von III nach I. Im letzteren Falle wirkt der Querconductor also verstärkend. Verbindet der diametrale Conductor die Quadranten II und IV, so strömt durch die Influenz beider Scheiben aus seinem Kamm vor II negative, aus dem vor IV positive Elektrizität aus, wodurch der Austritt der betreffenden Elektrizitäten aus den Kämmen b und a noch mehr gehemmt wird und die Wirkung abnimmt. Steht der Conductor in verticaler Lage, so dass seine Kämmen den Kämmen c und d gegenüberliegen, so strömen die je einander gegenüberliegenden Kämmen des Conductors und die Kämmen an der hinteren Scheibe die gleichen Elektrizitäten aus und vernichten so ihre Wirkungen.

Fig. 284.

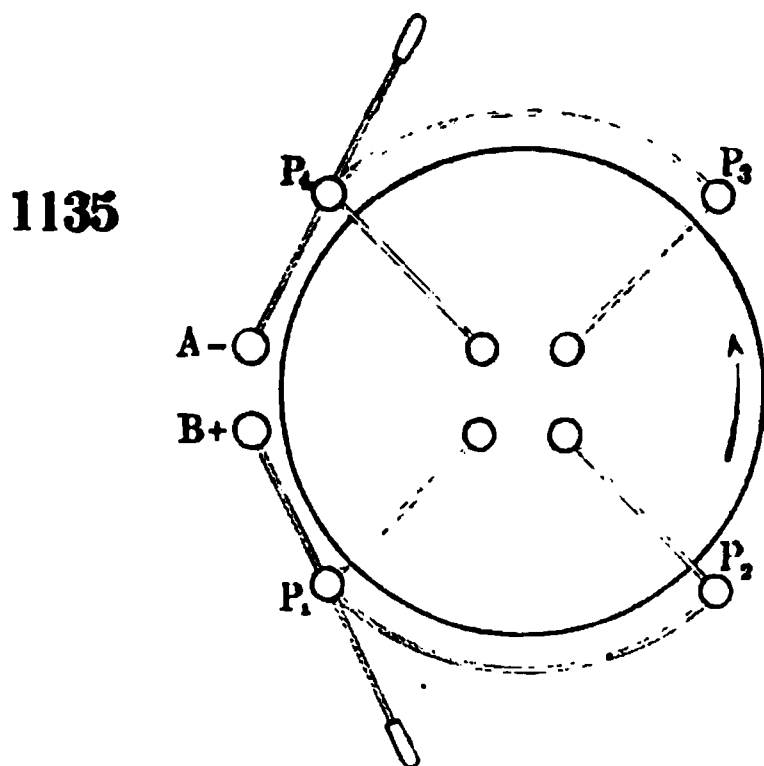


Fig. 283 (a. v. S.) giebt die Anordnung einer solchen Maschine entsprechend dem Schema Fig. 282, bei der die Scheiben horizontal gelegt sind.

Sind die Elektroden der Holtz'schen Maschine zweiter Art so weit von einander entfernt, dass keine Funkenübergänge die Ausgleichung ihrer Elektrizitäten zwischen ihnen vermitteln, so treten Umkehrungen der Ladungen ein, wie man an den veränderten Lichterscheinungen an den Aufsaugekämmen wahrnimmt¹⁾.

Sind in der Fig. 284 P_1 und P_3 die der unteren, P_2 und P_4 die der oberen Scheibe gegenüberstehenden Kämmen und sind die mit den Kämmen P_1 und P_2 resp. P_3 und P_4 verbundenen Elektroden B und A positiv und negativ geladen, so sind die elektrischen Zustände der Scheiben:

		obere Scheibe				untere Scheibe			
	unter	P_1	P_2	P_3	P_4	P_1	P_2	P_3	P_4
Anfang		0	+	0	—	+	0	—	0
nach $1/4$ Drehung		—	0	+	0	0	—	0	+

In Folge dieser Ladung der Scheiben strömt aus P_1 und P_2 bzw. auf die untere und obere Scheibe positive Elektrizität, aus P_3 und P_4 auf dieselben Scheiben negative Elektrizität aus, wodurch die positive Ladung von B und die negative von A vermindert wird. Die Ladung der Scheiben ist dann bei Beginn und Ende des zweiten Drehungsquadranten:

¹⁾ Pieruzzi, N. Cimento 16, 181 und 185, 1876.

		obere Scheibe				untere Scheibe			
	unter	P_1	P_2	P_3	P_4	P_1	P_2	P_3	P_4
Beginn (2. Q.)	.	—	+	+	—	+	—	—	+
Ende (2. Q.)	.	—	—	+	+	—	—	+	+

Wiederum strömt jetzt aus P_1 und P_2 auf die untere und obere Scheibe durch Influenz positive, aus P_3 und P_4 negative Elektrizität, wodurch von Neuem die Ladung von A und B vermindert wird. Indem die auf den Scheiben vorhandenen Elektrizitäten dadurch neutralisirt bzw. umgekehrt werden, ist bei Beginn des dritten Drehungsquadranten:

obere Scheibe				untere Scheibe			
P_1	P_2	P_3	P_4	P_1	P_2	P_3	P_4
—	+	+	—	+	—	—	+

Die Scheiben sind also in demselben Zustande, wie bei Beginn des zweiten Drehungsquadranten, so dass dieselben Verhältnisse in jedem folgenden Quadranten sich wiederholen.

Sind dadurch die Elektroden A und B unelektrisch geworden und darauf entgegengesetzt bis zum Maximum geladen, so kann am Ende des betreffenden n ten Drehungsquadranten keine Elektrizität auf die Scheiben ausströmen, sie bleiben geladen, bis nach einer weiteren Drehung um einen $(n + 1)$ ten Quadranten ihre Ladung ist:

	obere Scheibe				untere Scheibe			
unten	P_1	P_2	P_3	P_4	P_1	P_2	P_3	P_4
	+	—	—	+	—	+	+	—

Auch hier kann, da die untere Scheibe z. B. über P_1 negativ ist und überwiegend influenzierend wirkt, nicht positive Elektrizität aus dem nunmehr negativen Kamm P_1 austreten u. s. f., die Scheiben drehen sich noch um einen $n + 2$ ten Quadranten ohne neue Elektrizitätsübergänge, d. h. also um einen Halbkreis, bis an das Ende des $n + 2$ ten Quadranten, wo die Ladungen sind:

	obere Scheibe				untere Scheibe			
unten	P_1	P_2	P_3	P_4	P_1	P_2	P_3	P_4
	+	+	—	—	+	+	—	—

Jetzt ist gerade die umgekehrte Ladung wie am Ende des zweiten Quadranten eingetreten.

Bei verschiedener Capacität der mit den Elektroden verbundenen Conductoren muss die durch die Aenderung der Lichterscheinungen an den Elektroden erkennbare Umkehrung stets bei gleichem Potential eintreten. Setzt man also¹⁾ an die Elektroden zwei je 1 m lange Zinkcylinder von etwa 24 cm Durchmesser mit abgerundeten Enden, in welchen sich eben solche Cylinder verschieben lassen, so entspricht die Dauer jeder

¹⁾ Pieruzzi, l. c.

Periode der Capacität der Conductoren, also *cet. par.* ihrer Länge. Dies gilt, wenn beide Elektroden mit den Zinkconductoren, oder nur die eine verbunden und die andere abgeleitet ist. Mit abnehmendem Feuchtigkeitsgrad nimmt im Allgemeinen die Zeit der Perioden bis zu einem Maximum ab und steigt bei weiterer Verminderung der Feuchtigkeit wieder. Je trockener die Luft ist, desto grösseren Einfluss auf die Zeit der Perioden hat die Veränderung der Oberfläche.

Dass die zwischen den Perioden der abwechselnd gerichteten Wirkung der Maschine liegenden Perioden der Unthätigkeit derselben je $\frac{1}{3}$ Umdrehung der Scheiben entsprechen, hat Pieruzzi gezeigt, indem er das Verschwinden und Wiedererscheinen der Lichterscheinungen telegraphisch an einem Registrirapparat notirte. Sie umfassten statt 0,5 bzw. 0,584 bis 0,788 Umdrehungen.

1137 Die Elektroden *A* und *B* kehren nach dem Obigen ihre Polarität nicht zugleich mit den Elektricitätsströmen von den Scheiben zu den Kämmen um, sondern innerhalb der Unthätigkeitszeit der Maschine. Man kann dies beobachten, wenn man die Elektroden mit dem grossen Blechcylinder verbindet und die eine derselben dabei zur Erde ableitet. Bringt man auf das äusserste Ende des einen Blechcylinders ein Henley'sches Quadrantelektrometer, so zeigt es beim Aufhören der Lichterscheinungen eine Maximalablenkung; fällt aber sogleich wieder, worauf die Lichterscheinungen wieder auftreten und das Elektrometer von Neuem langsam zum Maximum ansteigt. Ist der mit der einen Elektrode verbundene Leiter sehr gross, so kann man auch von ihm einen langen Draht zu einem Funkenmikrometer leiten, welches andererseits mit einem Bohnenberger'schen Elektrometer verbunden ist. Der Ausschlag seines Goldblattes wechselt dann mit dem jedesmaligen Eintritt einer neuen, am Henley'schen Elektrometer zu beobachtenden Ladungsperiode. Die Zeit zwischen der Neutralität der Elektroden und ihrer Maximalladung ist die gleiche, wie die, in welcher zuerst die anfangs an einander gepressten Elektroden nach ihrer Trennung von einander das Maximum ihrer Ladung annehmen.

1138 Werden statt der die Elektroden vergrössernden Conductoren Condensatoren, z. B. Leydener Flaschen, mit ihnen verbunden, so finden die Umkehrungen in Folge der grösseren Capacität derselben langsamer statt, jedoch ganz in derselben Weise, wie in jenem Falle. Man kann dann auch, ausser durch das Elektrometer, die Zunahme der Ladung der Elektroden in jeder Periode beobachten, indem man sie zu bestimmten Zeiten nach einer Umkehrung einander nähert und die Zunahme der Schlagweite zwischen ihnen beobachtet. In einer Geissler'schen Röhre, welche zwischen der einen Elektrode und der damit verbundenen Belegung des Condensators eingeschaltet ist, kann man sehr gut die abwechselnde Richtung des Elektricitätsstromes in jeder Periode wahrnehmen.

Mit wachsender Drehungsgeschwindigkeit der Scheiben scheint die Zeit einer Periode in trockener Luft ab-, in feuchter zuzunehmen, was wohl secundären Elektrizitätsverlusten zuzuschreiben ist. Wird hierbei der Condensator von der Maschine losgelöst, wenn die Lichterscheinungen an den Kämmen verschwinden, so ist die Maschine nicht mehr thätig, die Kämmen sind entladen; indess ladet sie sich alsbald wieder bei Verbindung mit demselben. Lässt man den Condensator in Verbindung mit der Maschine, bis er sich zum Maximum geladen hat, und hört dann die Maschine auf zu wirken, so wirkt sie wieder, wenn man den Condensator durch abwechselnde Verbindung seiner Belegungen mit der Erde partiell (aber nicht zu sehr) entladet.

Wird die mit dem Condensator verbundene Maschine gerade beim Verschwinden der Lichterscheinungen angehalten, so wird die Maschine bei der Drehung nach einigen Minuten wieder activ, aber in entgegengesetztem Sinne. Dasselbe geschieht, wenn nach Loslösung des Condensators die Elektroden der Maschine unter sich und dann wieder getrennt mit dem Condensator verbunden werden.

Selbstverständlich kann man nach der Ladung des Condensators die Belegungen desselben vom Dielektricum abheben, dann wieder auflegen und nachher wiederum durch Verbindung derselben mit der Maschine die letztere erregen.

In anderer Weise als durch den Querstab oder die Hilfsconductoren 1139 verhindert Kundt¹⁾ die Umkehrung der Ladung der Influenzmaschine durch Verbindung derselben mit einer Reibungselektrisirmaschine.

Die durch einen Schnurlauf in Rotation versetzte Glasscheibe, Fig. 285 (a. f. S.), reibt sich auf der Hinterseite an einem auf einer isolirenden Glasstange aufgestellten, mit einem Seidenflügel von nicht ganz einem Quadranten Umfang versehenen amalgamirten Kissen *K*, welches durch eine Feder gut gegen die Scheibe gedrückt wird. Auf der Vorderseite der Scheibe, dem Reibkissen gegenüber und in einem Abstände von 180° davon sind zwei, wie bei der Holtz'schen Maschine mit Conductoren versehene Spitzenkämme isolirt aufgestellt. Die Axe und die Ständer für die Kämmen sind aus Glas gefertigt. — Beim Drehen gab eine Maschine mit einer Scheibe von 0,54 m Durchmesser einen continuirlichen Funkenstrom von 1 bis 1,5 Zoll, mit einer Doppelflasche Funken von 5,5 Zoll (Par.) Länge.

Bei der Drehung der Scheibe wird die geriebene Hinterseite bei *K* positiv. Bei Drehung um 180° influirt dieselbe auf dem der Vorderseite gegenüber liegenden Kamm II negative Elektrizität, welche auf die Vorderseite der Scheibe überströmt, während der Conductor *P* daselbst positiv geladen wird. Dreht sich die Scheibe wieder um 180° , so geht ein Theil der negativen Elektrizität zum Kamm I vor dem Reibzeug.

¹⁾ Kundt, Pogg. Ann. 135, 484, 1868.

Der Conductor *N* ladet sich negativ. Jetzt beginnt das regelmässige Spiel der Maschine. Da das Kissen isolirt ist, so wird es durch die fortgesetzte Reibung stark negativ geladen, so dass auch noch durch seine Influenz viel positive Elektricität aus dem Kamm I zur Scheibe überströmt, der Conductor *N* desselben sich stark negativ ladet. Bei weiterem Drehen um 180° geht die positive Elektricität der Vorderseite direct auf Kamm II über, die auf der hinteren Seite wirkt influirend. So ist stets bei der Drehung der Scheibe, wenn die Theile ihrer Hinterfläche z. B. vom Reibzeug nach oben und dann zu Kamm II gehen, ihre obere vordere Hälfte positiv, ihre untere Hälfte negativ geladen. Mittelst directer Versuche kann man diese Ladung nachweisen. Ist beim Vorbei-

Fig. 285.

gang der Scheibe bei dem Reibzeug die positive Elektricität ihrer Hinterseite der negativen der Vorderseite nahe gleich, so influirt nur die dichtere Elektricität des Reibzeuges selbst. Wird das Reibzeug abgeleitet, so sinkt die Wirksamkeit, noch mehr bei Ableitung des positiven Conductors.

Die Maschine ist weniger empfindlich gegen den Einfluss der Luftfeuchtigkeit, als die von Holtz; sie liefert indess auf den Conductoren mehr positive als negative Elektricität, da der positive Conductor sowohl vom Reibzeug wie von der Scheibe, der negative nur von letzterer beeinflusst wird. Werden die Conductorenkugeln zu weit von einander entfernt, so kehrt sich indess die Ladung nicht um, da die Reibung die

Richtung derselben erhält; indess sinkt die Spannung an den Polen beträchtlich, was durch den Querstab vermieden werden kann ¹⁾.

Während bei den Holtz'schen Maschinen durch Uebertragung der 1140 an einer Stelle der Scheibe erregten Elektrizität auf die an einer anderen Stelle erregende Belegung allmählich die Quantität der erregenden und somit auch der erregten Elektrizitäten vermehrt wird, wird in der §. 1115 beschriebenen Maschine von Töpler durch die Influenz der

Fig. 286.

Elektrizität einer festen und permanent geladenen Platte auf einen gleichnamig influenzirten Stanniolstreifen das Potentialniveau der entsprechenden Elektrizität in den Elektroden an der Entladungsstelle gesteigert.

Dasselbe Princip hat Töpler bei einer Reihe anderer Maschinen mit vielfachen Erregungstellen angewendet, durch welche zum Theil relativ sehr grosse

Elektrizitätsmengen erzeugt werden können. Eine Maschine dieser Art ist z. B. die folgende. Auf einer festen Glasplatte sind zwei Papier-

¹⁾ Carré (Mascart *Traité* 2, 292; Carl's Rep. 6, 62, 1870) bringt vor der Vorderseite einer rotirenden Glas- oder Ebonitscheibe zwei diametral gegenüber stehende Metallkämme an, deren einer A abgeleitet, deren anderer B mit einem Conductor verbunden ist. Auf der Hinterseite rotirt A gegenüber eine kleine, an einem amalgamirten Reibzeug sich reibende Glasscheibe, und B gegenüber ist an einer Ebonitplatte eine Belegung mit Spitzen, wie bei der Holtz'schen Maschine, angebracht. — (Aehnlich auch Winter, *ibid.*) — Um die Elektrizitätserzeugung zu verstärken, hat Poggendorff (Berl. Monatsber. 1870, S. 276; Pogg. Ann. 141, 161, 1870) auch zwei drehbare Scheiben auf derselben Axe rotiren lassen und ihnen die wie gewöhnlich belegten festen Scheiben von innen gegenübergestellt. Die Belegungen sind in geeigneter Weise mit einander verbunden. — Ruhmkorff bringt hierbei die drehbaren Scheiben innerhalb der festen an. Diese Apparate, deren Theorie sich der für ein Scheibenpaar völlig anschliesst, sind verhältnissmässig wenig in Gebrauch gekommen, da für die meisten Zwecke die Maschinen mit einem Scheibenpaar völlig genügen, für sehr starke Elektrizitätsentwickelungen aber die später zu erwähnenden Töpler'schen Maschinen mit vielen Scheiben verwendet werden.

belegungen *A* und *C*, die „Vertheiler“, Fig. 286 (a. v. S.), angebracht. Vor derselben rotirt eine Glasscheibe, auf welche eine Anzahl „Uebertrager“, Stanniolblättchen, geklebt sind, deren jedes eine mit Messingblech bekleidete, in der Rotationsrichtung nach beiden Seiten dachförmig abfallende Erhöhung trägt. Die wie bei den übrigen Maschinen eingerichteten Elektroden *E* und *F* tragen Besen von silberüberspannenen Fäden oder Schleiffedern, welche bei der Drehung der Scheibe über die Uebertrager hinweggleiten.

Sind die Belegungen *A* und *C* entgegengesetzt, z. B. *A* positiv, *C* negativ geladen, so influiren sie in den ihnen gegenüberstehenden Uebertragern *B* und *D*, welche gerade mit den Elektroden durch die

Fig. 287.

Federn communiciren mögen, die entgegengesetzten Elektricitäten und stossen die gleichnamigen ab. *B* wird negativ, *E* positiv, *D* positiv, *F* negativ. Dreht sich die Scheibe, so gelangt der negative Uebertrager *B* zur negativen Elektrode *F*, zu der ihre negative Elektricität auch noch in Folge der Abstossung seitens des negativen Vertheilers *C* übergeht, und so die Ladung daselbst anwächst. Das Analoge geschieht, wenn der Uebertrager *D* von *F* nach *E* gelangt. Ebenso wirken alle übrigen Uebertrager.

Vollkommener lässt sich diese Steigerung der Ladung nach Töpler ¹⁾ durch eine Complication erreichen. Zunächst ist die rotirende Scheibe, Fig. 287, mit den Uebertragern ganz wie bei der erwähnten Maschine

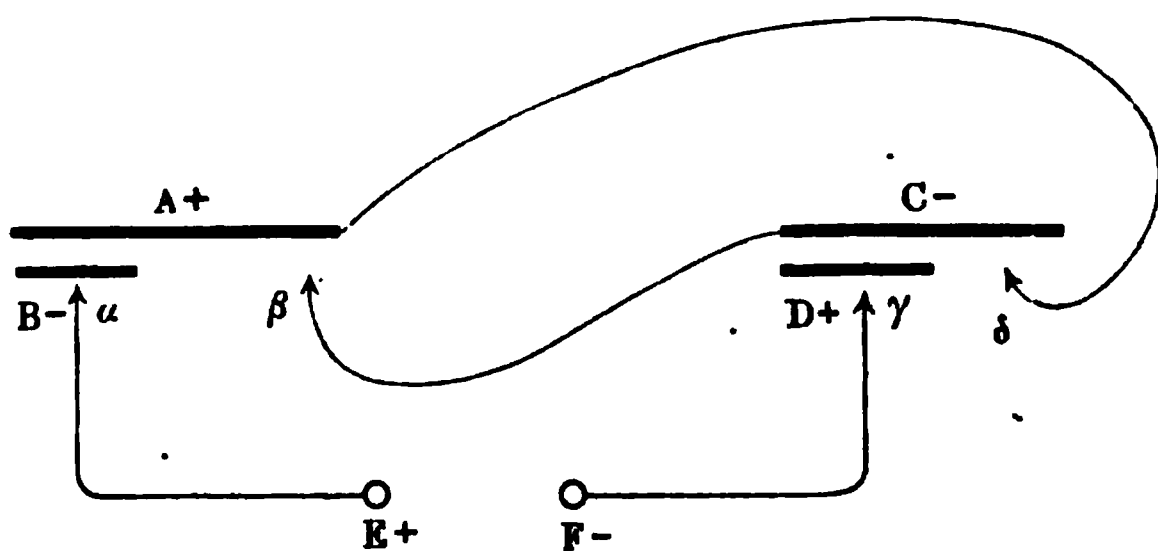
¹⁾ Töpler, Elektrotechn. Zeitschr. 1, 56, 1880; Berl. Monatsber., 11. Dec. 1879, S. 950; Beibl. 4, 398; siehe ebendasselbst eine speciellere Berechnung der Ladungsverhältnisse. Maschinen mit mehreren Scheiben hat Töpler bereits Pogg. Ann. 125, 494, 1865 und 130, 518, 1867 beschrieben und verwendet. — Eine Duplicatorvorrichtung zur Demonstration der Influenzmaschine, bei der eine Anzahl mit Stanniol überzogener, an den Speichen des Rades peripherisch befestigter Korke durch zwei verticale, an den einander gegenüberliegenden Seiten aufgeschlitzte, isolirte Blechcylinder gehen, von denen der eine geladen ist, und dabei einmal isolirte Federn beim Austritt aus den Cylindern berühren, die mit einander verbunden sind, beim Eintritt mit den Cylindern selbst verbundene Federn berühren (s. Elster und Geitel, Wied. Ann. 25, 493, 1885).

eingerrichtet. Die Elektroden tragen horizontale Spitzenkämme, an denen die gerade den Uebertragern gegenüberstehenden Spitzen durch Schleifedern ersetzt sind. Die feste Scheibe mit den vertheilenden Belegungen A und C ist von oben nach unten in zwei Hälften zerschnitten, um den Uebergang der Elektricitäten zu verhindern. Vor der rotirenden Scheibe sind ausserdem an einem diametralen, schräg gestellten Glasstabe zwei Holzkugeln befestigt, welche ebenfalls auf den Uebertragern schleifende Federn tragen, die mit den hinter ihnen befindlichen Belegungen der festen Scheibe verbunden sind.

Das Spiel der Maschine ist wesentlich das folgende:

Es seien A und C , Fig. 288, die Vertheiler, B und D die ihnen gerade gegenüberliegenden, durch die Federn α und γ mit den Elektroden E und F communicirenden Uebertrager. β und δ seien die mit A und C verbundenen Federn. A sei positiv, C negativ. In der gezeichneten Lage zieht A die negative Elektricität des Systems EB gegen B hin, E wird

Fig. 288.



positiv. Ebenso wird durch die Influenz von C der Uebertrager D positiv, die Elektrode F negativ. Berühren E und F einander, so gleichen sich ihre Ladungen aus. Dreht sich die ro-

tirende Scheibe und gelangt Uebertrager B an Feder β , so ist das Potentialniveau der negativen Elektricität in C in Folge der Influenzwirkung von D niedriger als in B . Ein Theil der Ladung von B geht auf C über und verstärkt dessen Ladung. Gelangt B mit seiner nunmehr schwächeren negativen Ladung zur Feder γ , so geht dieselbe auf die Elektrode F über und zugleich wird die Ladung der letzteren durch die Influenz von C verstärkt. Das Analoge gilt von dem Uebertrager D , wenn er von der Stellung vor C bei der mit A verbundenen Feder δ vorbei zur Feder α vor A gelangt.

Auf diese Weise steigern sich die Potentiale in A und C immer mehr und ebenso die Ladungen der Elektroden. In Folge dessen genügen schon äusserst schwache Ladungen von A und C zur allmählichen Erregung der Maschine bis zu den stärksten Leistungen. Meist sind derartige Ladungen schon von vornherein ohne äussere Zufuhr von Elektricität vorhanden. Die Maschine erregt sich von selbst.

Ausser den erwähnten Vorgängen wirkt auch die Glasoberfläche der rotirenden Scheibe. Die neben α stehenden Spitzen des Kammes senden in Folge der Influenz des positiven Erregers A auf die Scheibe negative Elektricität aus und geben ihre positive an die Elektrode E ab; bei der

Rotation der Scheibe gelangen ihre negativ geladenen Stellen an die Spitzen des Kammes neben γ , welche ihnen positive Elektrizität zusenden, während sich die Elektrode F negativ ladet. Hierdurch wird die Ladung der Elektroden noch weiter verstärkt.

- 1141 Bei einer noch grösseren Maschine setzt Töpler auf die Rotationsaxe hinter der festen Scheibe noch eine Anzahl unbelegter Scheiben, 1 bis n , auf und bringt zwischen 1 und 2, 3 und 4 u. s. f. horizontale Metallkämme an, welche ihre der Rotationsrichtung entgegengesetzten Spitzen schräg gegen die beiden daneben liegenden Scheiben wenden und mit den vor der vordersten Scheibe liegenden, mit den Elektroden communicirenden Kämmen verbunden sind. Zwischen den Scheiben 2 und 3, 4 und 5 stehen dagegen auf beiden Seiten der Drehungsaxe je zwei auf einander liegende Glasplatten, zwischen welche Papierbelegungen geklebt sind, die mit den erregenden Belegungen der ersten festen Scheibe, wie auch mit den Schleiffedern β und δ communiciren. Durch die Influenz dieser, ebenso wie die vorderen Erreger geladenen Belegungen wird die Elektrizität der Spitzenkämme zwischen den Scheiben vertheilt, sie senden wie die Spitzenkämme vor der ersten Scheibe mit den Uebertragern ihre den Belegungen entgegengesetzten Elektrizitäten auf die ihnen gegenüberliegenden Stellen der Scheiben, welche sie bis zu den gegenüberliegenden Kämmen mit sich fortführen u. s. f.

Bei dieser grösseren Maschine, in welcher 20 bis 60 je 26 cm im Durchmesser haltende Scheiben auf die gemeinsame Axe gesetzt sind, wird auf beide Enden eine mit Uebertragern versehene Scheibe aufgesetzt, um so die Wirkung zu verstärken.

Die Elektroden dieser Maschine ruhen auf zwei in Porcellangefässe eingesetzten Glasröhren. Die Gefässe sind innen und aussen mit Stanniol belegt und dienen somit als Leydener Flaschen. Um sie mit den Elektroden zu verbinden, senkt man Drähte, welche oben mit Metallknöpfen versehen sind, durch die Glasröhren bis auf den Boden der Gefässe (vergl. §. 1118).

Der ganze Apparat steht auf einem sehr festen Tisch von Gusseisen. Die Axe kann durch ein System von mit Schnurläufen verbundenen Rädern mittelst Menschenkraft oder eines anderen Motors (z. B. eines kleinen Hydromotors) in Rotation versetzt werden. Die Scheiben sind mit einem Glaskasten bedeckt, unter welchen man eine Schale mit Leinöl stellt (siehe §. 1122), und aus dem die Elektroden hervorragen.

Von unten kann der den Apparat tragende Tisch durch Gasflammen geheizt werden, welche in einem Blechkasten mit Schornstein brennen.

Eine solche Maschine mit 20 Scheiben von je 26 cm Durchmesser, deren Axe in der Secunde 22 Umdrehungen macht, wozu eine Arbeit von 4 mkg verbraucht wird, kann einen Elektrizitätsstrom von 0,0081 absoluten Einheiten liefern, wie sich beim Durchleiten des Stromes durch eine mit Wasser gefüllte U-förmige Glasröhre und eine Tangentenbussole

mit bekanntem Reductionsfactor ergab. Die Stromstärke war nahezu der Drehungsgeschwindigkeit (von 4,25 bis 22 Umdrehungen in der Secunde) proportional.

Mit wachsender Schlagweite s , welche bei 8 mm grossen Elektrodenkugeln und bei einem regelmässigen Funkenstrom bis zu 55 mm betragen kann, nimmt die Stromstärke I ab ($s = 0 - 55$ mm, $I = 41 - 24$). Bei isolirten Elektroden und Verbindung mit den Flaschen kann bei

Fig. 289.

regelmässigem Funkenstrom die Schlagweite sogar bis zu 130 mm betragen.

Verbindet man die Elektroden mit zwei grossen Platten, zwischen denen Funken im Abstände von 19 mm, oder mit zwei Kugeln von 8 mm Durchmesser, zwischen denen sie im Abstände von 55 mm überspringen, so beträgt nach den Messungen von Sir W. Thomson die Potentialdifferenz V zwischen ihnen $24\,900 \text{ mm}^{\frac{1}{2}} \text{ mg}^{\frac{1}{2}}/\text{sec}$. In der Secunde war dabei die galvanometrisch bestimmte Menge der entladenen positiven Elektricität gleich $I = 0,0648 \cdot 10^{10}$ Einheiten in mechanischem Maass; die bei jeder Entladung auftretende Energie ist also:

$$\frac{1}{2} IV = 809 \cdot 10^{10} \frac{\text{mm}^2 \text{ mg}}{\text{sec.}^2} = 0,8 \text{ mkg}$$

in der Secunde. Dem entspricht das starke Geräusch der Entladungsfunken bei Verbindung der Elektroden mit Leydener Flaschen.

Eine Batterie von 18 grossen Flaschen lieferte hierbei in je 0,6 Secunde eine Entladung, welche einen Platindraht von 0,12 mm Dicke zur dunklen Rothgluth erhitzt.

Die Maschinen geben hiernach sehr bedeutende Elektrizitätsmengen und Leistungen. Ihre Anwendung zu technischen Zwecken wird indess durch die grosse Rotationsgeschwindigkeit etwas beeinträchtigt, wodurch die der Natur der Sache nach feiner gearbeiteten Theile allmählich leicht Schaden nehmen, durch die Staubansammlung auf den Scheiben, welche auch durch das Ueberdecken mit dem Glaskasten nicht ganz zu vermeiden ist und häufigeres Reinigen der Scheiben erforderlich macht, endlich die Veränderung des Schellacküberzuges der Scheiben durch die von den Spitzenkämmen ausgehenden Fünkchen, wodurch die Wirksamkeit der Maschine allmählich beeinträchtigt wird, so dass sie nur durch neues Lackiren wieder hergestellt werden kann, wenn nicht auch die Oberfläche des Glases dabei verändert ist. Durch Ueberziehen der Scheiben mit einem Paraffinüberzug kann ihre Wirksamkeit dauernder gemacht werden. Für wissenschaftliche Zwecke sind sie in hohem Grade empfehlenswerth¹⁾.

¹⁾ Dem Zweck des vorliegenden Werkes entspricht es nicht, die zahlreichen Abänderungen dieser Maschinen zu beschreiben, bei denen die gleichen Principien, nur in mehr oder weniger verwickelter Form, benutzt worden sind, sowie alle aus denselben folgende Einzelheiten zu behandeln. Schon Holtz selbst hat an den Maschinen erster und zweiter Art mannigfache Veränderungen durch Vermehrung der Zahl der auf dieselbe Scheibe wirkenden Belegungen und der gegenüberstehenden Kämme, durch Modification der Verbindungen an den Maschinen zweiter Art, verschiedene Anordnung der Hilfsconductoren u. s. w. vorgenommen und Andere haben weitere Vorschläge gemacht. Alle diese zum Theil sehr sinnreichen Einrichtungen und sehr interessanten Beobachtungen dürften indess keine weiteren theoretischen, sondern überwiegend praktische Gesichtspunkte eröffnen; wir müssen deshalb für das Studium derselben auf die Originalabhandlungen verweisen. Wir fügen hier nur die kurze Beschreibung zweier ganz auf demselben Princip beruhender Maschinen bei, welche principiell nichts Neues bieten, aber vielfach gebraucht werden. Die Theorie schliesst sich unmittelbar der beschriebenen Maschinen an.

1. Die Voss'sche Influenzmaschine. Die feste Scheibe trägt auf ihrer Rückseite zwei etwa 60° umfassende Papierbelege, welche von zwei concentrischen Kreisen begrenzt sind, deren einer etwa den halben Radius der Scheibe, deren anderer nicht ganz den der Scheibe selbst hat. Nahe ihren einen Enden und ihren Mitten sind auf dieselben Stanniolkreise aufgeklebt, welche durch schmale, in der Mitte der Belege concentrisch zur Scheibe verlaufende Stanniolstreifen verbunden sind. Die vordere bewegliche Scheibe trägt im Kreise herum in gleichem Abstände sechs Stanniolkreise, welche bei der Rotation bei den Kreisen auf der festen Scheibe vorbeilaufen und Metallknöpfe tragen, die dabei an zwei mit den an den Enden der Belege der festen Scheibe verbundenen Bürsten von dünnen Metallfäden streifen. Die horizontalen Conductoren vor der beweglichen Scheibe liegen etwas oberhalb und unterhalb der mittleren Stanniolkreise der Belege der festen Scheibe, ein zur Erde abgeleiteter transversaler Hilfsconductor liegt gegenüber den nicht mit Stanniolkreisen versehenen Enden derselben und besitzt an seinen Enden ebenfalls Bürsten, welche bei der Rotation die Metallknöpfe berühren. *Dingl. Journ.* 237, 476, 1880. Theorie von Nebel, *Exner's Rep.* 23, 322, 1887; *Beibl.* 11, 718.

2. Die Maschine von Wimshurst. Zwei coaxiale, je mit 12 äquidistanten schmalen Stanniolsectoren versehene Glasscheiben rotiren in einem

Zum Erkennen der Pole der Influenzmaschinen hat man verschiedene Mittel. 1142

Abstände von etwa 5 mm durch Treibriemen mittelst einer Kurbel in entgegengesetzter Richtung. Zwei \supset -förmige, an den üblichen, auf Glasfüßen isolirten Conductoren angebrachte horizontale Spitzenkämme umfassen beide Scheiben in der horizontalen Diamentralebene. Ausserdem befindet sich an jeder Scheibe je ein Querconductor, dessen Enden Metallbesen tragen, welche auf den Metallsectoren schleifen. Beide Querconductoren sind um 90° gegen einander geneigt und im Abstände von 50° von den Spitzenkämmen. Die Maschine erregt sich selbst. Ist ein Sector der anderen Scheibe zufällig etwas elektrisch, z. B. positiv, so erregt er in einem bei ihm vorbeigehenden Sector der hinteren Scheibe, der gerade mit dem hinteren Querconductor in Berührung ist, negative Elektricität, während die positive durch den Querconductor zum diametral gegenüberliegenden Metallsector der hinteren Scheibe übergeht. Bei weiterer Drehung bleibt beim Verlassen des Querconductors diese Ladung der Metallsectoren bestehen. Ihre Elektricitäten wirken wieder auf die gerade durch den vorderen Querconductor verbundenen Sektoren der vorderen Scheibe in gleicher Weise ein und so verstärkt sich die Ladung, die dann beim Durchgang der Sektoren durch die Spitzenkämme abgegeben wird. Das Weitere ergibt sich von selbst (Elektrotechn. Zeitschr. 5, 328, 1884; s. auch Pellissier, J. de Phys. [2] 10, 414, 1891; Lum. électr. 40, 289, 1891; Beibl. 15, 571, und Les machines à influence von Gray, übersetzt von Pellissier. Paris, Gauthier Villars 1892).

Siehe ausserdem Töpler, Maschine mit zwei Glasscheiben mit gleichgerichteter Drehung. Vor jeder Glasscheibe ist eine Papierbelegung ohne Spitze und dann ein Conductor mit Kamm angebracht. Beide Conductoren sind mit einander verbunden. Den Kämmen diametral gegenüber steht ein zweiter Kamm, der Einsauger, der mit der Papierbelegung der anderen Seite verbunden ist. Pogg. Ann. 127, 178, 1866; Erklärung auch von Riess, Berl. Monatsber. 1867; Pogg. Ann. 131, 232; Abh. 2, 35.

Kaiser, Elektrodoppelmaschine, ähnlich wie die von Poggendorff ohne diametralen Conductor (1869); vergl. Bleekrode, Pogg. Ann. 156, 283, 1875. Die an einem Galvanometer gemessene Elektricitätsentwicklung ist 2,12 mal so gross, als die einer Maschine mit einer Scheibe.

Bleekrode, Maschinen erster Art mit Ebonitscheiben. Sie erregen sich ohne diametralen Conductor nicht, was aber von der abnormen Stellung der Conductoren gegenüber den Fenstern herrühren kann (vergl. Riess, Neutrale Kämmen). Der diametrale Conductor kann durch ein Glasrohr ersetzt werden, aus dessen Enden zwei Gasflammen herausbrennen. Die Flamme an der negativen Seite der Scheibe wird angezogen, an der positiven abgestossen. Auch Doppelmaschinen mit Ebonitscheiben nach der Poggendorff'schen Construction. Die bewegliche Scheibe kann durch die Hand gerieben und elektrisch gemacht werden (Pogg. Ann. 156, 288, 1875). — Ebonit wurde bereits im Jahre 1867 von Schlösser (Pogg. Ann. 156, 496, 1875) und Holtz (Pogg. Ann. 157, 436, 1876) angewandt. Die schnelle Veränderung desselben ist seiner allgemeinen Verwendung hinderlich.

Bertsch, Statt der festen Scheibe werden mehrere isolirte und durch Reiben dauernd elektrisirte Ebonitplatten hinter der drehbaren Scheibe aufgestellt, an der die Elektroden mit den Kämmen stehen. Der Apparat ist eine Art Elektrophor mit rotirendem Deckel.

Poggendorff, Vergeblicher Versuch der Umkehrung der Ströme der Elektromaschine zweiter Art durch Einströmen von Elektricität in einen Kamm. Berl. Monatsber. 1871, 535; Pogg. Ann. 145, 1, 1872.

Poggendorff, Erregung einer Maschine durch den Strom einer anderen, mit und ohne Anwendung des diametralen Conductors bei einer oder beiden; desgl. durch geladene Flaschen. Berl. Monatsber. Jan. 1869; Pogg. Ann. 136, 174. Poggendorff, Wirkung des diametralen Conductors. Berl. Monatsber. 1870, 275; Pogg. Ann. 141, 161.

Poggendorff, Elektromaschine zweiter Art. Hin- und Herdrehung der Vorderscheibe mit und ohne diametralen Conductor; Veränderung der Lage

Bei den einfacheren Maschinen, wie der von Holtz, S. 1118 u. s. f., strömt aus den Spitzen des der rotirenden Scheibe gegenüberstehenden, mit dem negativen Conductor verbundenen Metallkammes ein breiter leuchtender, blauer Strahlenbüschel gegen die Scheibe, an den Spitzen des mit dem positiven Conductor verbundenen Kammes erscheinen nur wenig ausgebreitete leuchtende Punkte (s. §. 1119).

Beim Annähern des Fingers an die vordere Scheibe und gegenüber dem Ausschnitt ober- oder unterhalb des Saugkammes, strömt positive Elektrizität in den Finger ein, wenn er dem negativen Pol genähert wird und umgekehrt. Im ersten Falle hört man ein Knistern, im zweiten ein zischendes Geräusch¹⁾.

Oder man bringt in die Nähe der Conductoren einen Streifen Pyroxylinpapier²⁾, welcher durch Hindurchziehen durch die Finger negativ elektrisch wird. Er wird vom positiven Conductor angezogen, vom negativen abgestossen.

der Metallbügel während der Drehung. Desgl. Wirkung bei recht- und rückläufiger Rotation; Erregung durch eine Hilfsmaschine. Berl. Monatsber. 1874, 51; 1875, 53; Pogg. Ann. 153, 80, 1874; 156, 78, 1875.

Musaeus, Elektromaschine zweiter Art. Ausser den vier Kämmen trägt die Scheibe noch einen diametralen Hilfsconductor an der vorderen, zwei Kämmen an der hinteren Scheibe, welche durch Metallbügel mit denen der Vorderscheibe verbunden sind, so dass sie $\frac{1}{2}$ Quadranten von ihnen abstehen (auch Benutzung eines kleinen Reibzeuges). Pogg. Ann. 143, 285; s. auch Pogg. Ann. 146, 288, 1872; auch Poggendorff, Berl. Monatsber. 1872, 817; Pogg. Ann. 150, 1, 1873.

Schwedoff, Doppelmaschine mit Ebonitplatten, bei der die Belegungen und Spitzen jeder einzelnen Maschine durch mit einander verbundene Metallkämme ersetzt sind, von denen je einer der rotirenden, der andere um 90° von ihm entfernte der festen Scheibe gegenübersteht. Pogg. Ann. 144, 597, 1871.

A. W. Holtz, Beschreibung verschiedener Maschinen, auch solcher, die nach Art des Duplicators erregt werden, sowie anderer Influenzmaschinen, auch mit mehreren Kämmen und Belegungen. Berl. Monatsber. 1876, 501; Pogg. Ann. Ergänzb. 8, 407, 431, 1878.

Holtz, Zur Construction der Influenzmaschine. Mittheil. d. naturw. Vereins f. Neuvorpommern u. Rügen 1878, S. 72.

Holtz, Zum Gebrauch der Influenzmaschine. Zeitschr. f. angew. Elektrizitätslehre 3, 245, 1881.

Holtz, Influenzmaschine für unipolare Erregung. Carl's Rep. 17, 682, 1881; Beibl. 6, 245.

Holtz, Experimentelle Beiträge zur Theorie der Influenzmaschinen. Wied. Ann. 13, 623, 1881.

Lewandowski, Maschine von Gläser aus allseitig geschlossenen conaxialen Trommeln von Hartgummi, Glas u. dergl. m., welche in einander entgegengesetzt rotiren, ähnlich wie bei der Holtz'schen Maschine zweiter Art. Wien. klin. Wochenschrift 1888, Nr. 8; Beibl. 12, 675.

Holtz, Kritik der neueren Maschinen. Zeitschr. f. phys. u. chem. Unters. 4, 57, 1890; Beibl. 15, 115.

Siehe auch das Buch von Gray über Influenzmaschinen, französisch von Pellissier. Paris, Gauthier Villars 1892.

¹⁾ Leonhardt, Wied. Ann. 44, 787, 1891. — ²⁾ Poggendorff, Sitzber. d. Berl. Akad. 18. März 1867; s. auch Holtz, Pogg. Ann. Ergzb. 7, 534, 1876; Gruel, Pogg. Ann. 156, 482, 1875, verwendet einen Collodiumballon.

Bei einer Maschine ohne Leydener Flasche erscheint nach Schwanda¹⁾ bei einem Abstände der Elektroden von 1 bis $1\frac{1}{2}$ cm dicht in der positiven Elektrode eine 1 bis 2 mm lange leuchtende Stelle, welche sich auch bei Tage von der metallenen Farbe des sonstigen Funkens deutlich abhebt.

Eine zwischen die kugelförmigen Elektroden gebrachte kleine leuchtende Flamme aus einem Bunsen'schen Brenner wendet sich zur negativen Kugel²⁾.

Zwischen den Elektrisirmaschinen, Influenzmaschinen u. s. f. einer- 1143
seits und den galvanischen Ketten andererseits besteht ein ganz wesentlicher Unterschied. In ersteren werden die Elektricitäten durch eine äussere Arbeit erzeugt; auf den Conductoren werden sie hierdurch bis zu einem solchen Potential angehäuft, dass sich die Elektricitäten durch die Luft in Funken oder in anderer Weise ausgleichen. Da man diese äussere Arbeit beliebig steigern kann, so vermag man auch, abgesehen von secundären Umständen, bei einem gegebenen Schliessungskreise die in einer bestimmten Zeit erzeugten Elektricitäten beliebig zu vermehren und durch ihre Ausgleichung Arbeitsleistungen, sei es in Form von mechanischen Durchbrechungen der Luft, sei es in Form von Erwärmung der Leiter, in entsprechender Quantität hervorzurufen.

Ganz anders verhält es sich bei der galvanischen Kette. Die in ihrem Schliessungskreise geleistete Arbeit wird durch den chemischen Process in der Kette selbst geliefert und die Quantität der bei letzterem sich verbindenden bzw. zersetzten Stoffe ist der Stromintensität proportional, welche bei einem gegebenen Schliessungskreise eine durch die Beschaffenheit der Kette genau bestimmte Grösse ist. Die Arbeitsleistung der Kette ist also in einer gegebenen Zeit bei einem gegebenen Schliessungskreise eine ganz bestimmte und von aussen in keiner Weise zu verändern.

Es ist demnach durchaus nicht gestattet, wie es öfters geschehen ist, die Elektrisirmaschinen mit galvanischen Ketten ohne alles Weitere zu parallelisiren.

Man kann sich zunächst davon überzeugen, dass zu der Elektricitäts- 1144
erzeugung in der Influenzmaschine eine bedeutende Arbeit verbraucht wird. Setzt man die drehbare Scheibe einer solchen Maschine z. B. mit der Hand in Rotation und erregt sie, so bedarf man zur Drehung einer viel grösseren Kraft, man fühlt den sich entgegenstellenden Widerstand, als ohne Erregung. Zieht man die Elektrodenkugeln aus einander, so wird derselbe noch grösser, da nun auch das zum Funkenübergang erforderliche Potential erzielt werden muss.

¹⁾ Schwanda, Med. Jahrb. der k. k. Ges. d. Aerzte in Wien 1868; Centralz. f. Opt. u. Mech. 7, 46, 1886; Beibl. 10, 251. — ²⁾ Schon von Henley beobachtet. Gilb. Ann. 23, 421; s. auch Bauer, Exner's Rep. 24, 8, 1888; Beibl. 12, 365.

1145 Die Beziehungen zwischen der Drehungsgeschwindigkeit, der Arbeit bei der Drehung, der Stromintensität und den Widerständen der Leitung sind von Rossetti¹⁾ für die Influenzmaschine studirt worden.

Eine gewöhnliche Holtz'sche Maschine ohne diametralen Conductor, deren feste Scheibe 60, deren bewegliche 55 cm Durchmesser hatte, wurde durch ein Uhrwerk mit Fallgewicht (3 bis 42 kg), mit einer durch Zählerwerk und Chronoskop bestimmbaren Geschwindigkeit getrieben, wobei neben der Scheibe der Maschine selbst ein Flügelrad als Regulator diente. Der Strom der Maschine wurde durch ein graduirtes Galvanometer und einen Rheostaten geleitet, welcher aus vier parallelen, circa 1580 mm langen, 0,6 bis 0,8 mm weiten, mit destillirtem Wasser gefüllten, calibrirten Röhren bestand, die an ihren Enden in Ebonitnäpfchen tauchten. Ein mit einem Regnault'schen verglichenes Haarhygrometer gab die Feuchtigkeit der Luft an. Endlich wurde die zur Elektricitäts-erregung erforderliche Arbeit L gemessen, indem durch verschiedene Belastungen p oder p_1 des Uhrwerks mit und ohne Erregung der Maschine die Zahl n ihrer Umläufe constant erhalten wurde. Dann ist $L = \text{const} \cdot n (p_1 - p)$.

Bei den Versuchen wurde erst die Maschine in Bewegung gesetzt, dann durch Berühren einer der Belege mit einer Leydener Flasche erregt und die Galvanometerablenkung sowie die Umlaufszeit bestimmt.

Im Allgemeinen wuchs die Stromintensität i *cet. par.* etwas schneller als die Zahlen der Umdrehungen der Scheibe in der Secunde. Die auf die Elektricitätsentwicklung verwendete Arbeit L ist aber stets der Stromintensität proportional.

So war z. B., als die Gewichte in Kilogrammen, die Arbeit in Meterkilogrammen, die Stromintensität in Weber'schen elektromagnetischen Einheiten gemessen wurden:

$n =$	3,32	4,72	5,59	6,47	7,43
$p_1 - p =$	9,13	9,53	10,57	10,78	11,06
$i =$	7,70	12,05	15,80	19,80	22,20
$10^4 L =$	1127	1725	2265	2675	3150
$10^3 n/i =$	417	392	354	339	334
$10^4 L/i =$	146	143	143	140	142

Bei verschiedenen relativen Feuchtigkeitsgraden F war:

$F =$	0,36	0,49	0,54	0,69
$10^3 n/i =$	296	306	333	367
$10^4 L/i =$	186	180	164	143

Im Allgemeinen wird also an feuchten Tagen mehr Elektricität bei gleicher Arbeit und weniger bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit erzeugt.

¹⁾ Rossetti, N. Cimento 12, 89, 177, 1874; Pogg. Ann. 154, 507, 1875. — Eine Methode zur Messung der Arbeit s. Mach, Wien. Anzeiger. 1883, S. 59; Beibl. 8, 312. Die feste Scheibe wird biflar und horizontal über der gedrehten aufgehängt und dabei mittelst Spiegel und Scala ihr Ablenkungswinkel gemessen.

Mit wachsendem Abstände d der festen und beweglichen Scheibe 1146 bleibt die Zahl der Umdrehungen der letzteren bei gleicher Belastung ohne Erregung nahe dieselbe; mit der Erregung nimmt sie ein wenig zu, die Stromintensität ein wenig ab, ebenso die in der Secunde verbrauchte Arbeit. So ist z. B., wenn t die Zeit von n Umdrehungen ist:

d	2	4	6	8
n	4,7	5,0	5,1	5,2
i	15,6	15,5	15,1	14,7
$10^8 L/t$	256	254	249	247

Bei wachsendem Widerstande nimmt bei gleicher Belastung p die Zahl n der Umdrehungen, also auch die Arbeitsleistung in der Secunde ab und ebenso die Stromintensität. So war z. B.:

	$p = 16,258$		21,258		31,86	
	n	i	n	i	n	i
ohne Widerstand	3,22	7,70	4,72	12,05	6,47	19,10
2 Röhren . . .	—	—	4,28	7,25	—	—
4 Röhren . . .	2,75	4,25	4,05	4,78	6,15	7,00
i_4/i	—	1,81	—	2,52	—	2,73

Die Werthe i und i_4 bezeichnen die Intensitäten bei Einschaltung von keiner und von 4 Widerstandsröhren. Das Verhältniss i_4/i steigt mit der Rotationsgeschwindigkeit.

Um also bei grösserem Widerstande die Stromintensität constant zu erhalten, muss entsprechend die Rotationsgeschwindigkeit vermehrt werden.

Berechnet man die bei verschiedenen Widerständen bei der gleichen Belastung p für die Elektrizitätserregung verwendete Arbeit L , so ändert sich nach Bouty¹⁾ Ln , d. h. die Arbeit in der Secunde nicht bedeutend. So ist z. B. für $p = 21,258$, wenn der Widerstand durch 0, 2, 4 Röhren gebildet wird, $nL = 4,72 \cdot 9,238 = 43,604$; $4,28 \cdot 10,858 = 46,472$; $4,05 \cdot 11,658 = 47,214$.

Vergleichen wir diese Resultate mit den bei einer galvanischen Kette 1147 erhaltenen, so zeigen sich sehr wesentliche Unterschiede.

Die durch einen galvanischen Strom von der Intensität i in einem Stromkreise von dem Widerstande r in der Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge, welche der Arbeitserzeugung in der Kette in derselben Zeit entspricht, ist nach einem Gesetz von Joule (s. Bd. II) proportional $i^2 r$, also proportional dem Quadrat der in der Zeiteinheit durch die Leitung hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge.

Bei den Elektrisirmaschinen und Influenzmaschinen ist die in der Zeiteinheit erzeugte und durch die Leitung abfliessende Elektrizitätsmenge, ebenso wie die für die Elektrizitätserregung verwendete Arbeit proportional der Drehungsgeschwindigkeit der Scheibe. Ist der eine Conductor der Maschine direct zur Erde abgeleitet, der andere durch

¹⁾ Bouty, J. de Phys. 4, 135, 1875.

eine längere Leitung, so wird fast ausschliesslich in letzterer, sowie in den verschiedenen Theilen der Maschine selbst diese Arbeit in Form von Wärme im Schliessungskreise und in den Funken, von mechanischer Zerreissung der Luft und der festen Theile der Elektroden geleistet. Diese Arbeitsleistung ist also hier der Stromintensität direct, nicht dem Quadrat derselben proportional.

Der Grund hiervon liegt meines Erachtens darin, dass die auf der Scheibe der Maschine und in den Conductorenkämmen (auch den Spitzen der Belegungen) angehäuften Elektricitäten sich nicht continuirlich mit einander ausgleichen, da zum Uebergang der Elektricitäten zwischen denselben ein endliches Potential erforderlich ist, welches jedesmal erst nach einer bestimmten Umdrehung der rotirenden Scheibe erreicht wird. Man kann dies nachweisen, indem man die Lichterscheinungen an der Scheibe in einem schnell rotirenden Spiegel betrachtet. Sie erscheinen darin discontinuירlich. Der Durchgang der Elektricität durch die Leitung geschieht somit in einzelnen, sehr schnell auf einander folgenden Entladungen.

Ist die Zwischenzeit zwischen den Entladungen hinlänglich gross, dass die Luft zwischen den Elektroden und der Scheibe dabei wieder auf ihren früheren Zustand zurückkehrt und bleiben die Elektroden und die Scheibe selbst unverändert, so ist für jede Entladung das gleiche Potential erforderlich und die durch die Leitung fliessende Elektricitätsmenge ist ebenso, wie die Gesamtarbeit, der Drehungsgeschwindigkeit proportional. — So ergeben es auch die Versuche von Rossetti.

Zugleich ist hierbei die Voraussetzung gemacht, dass der Widerstand der Leitung klein genug sei, damit die bei jeder Entladung in dieselbe eintretende Elektricitätsmenge bis zur nächsten Entladung völlig abgeflossen ist und keine freie Elektricität mehr an den Unterbrechungsstellen verbleibt. Ist letzteres nicht der Fall, so ist zum Uebergang der Elektricitäten ein grösseres Potential und eine grössere Arbeitsleistung erforderlich. In der Leitung muss sich dann bei jeder Entladung so viel freie Elektricität an der Unterbrechungsstelle anhäufen, dass in Folge des grösseren Potentials daselbst und des grösseren Potentialabfalls in der Leitung ersteres bis zur neuen Entladung jedesmal wieder auf das gleiche Niveau gesunken ist.

Könnte man annehmen, dass bei verschiedenen Widerständen letzteres Potentiale der Zeit zwischen zwei Entladungen proportional ist, und ebenso auch das auf der anderen Seite der Unterbrechungsstelle für eine neue Entladung herzustellende Potential, so würde *cet. par.* bei der gleichen Drehungsgeschwindigkeit die in derselben Zeit geleistete Arbeit constant sein, wie auch aus den Berechnungen von Bouty folgt ¹⁾.

¹⁾ Um die Erscheinungen an der Influenzmaschine mit dem Joule'schen Erwärmungsgesetze in Einklang zu bringen, nimmt Bouty (l. c.) an, die Arbeitsleistung in der Maschine selbst sei eine Function der Drehungsgeschwindigkeit und Stromintensität, so dass also die gesammte Arbeitsleistung in ihr und in der Leitung gleich $f(i_1 n) + i^2 r$ wäre.

Abweichend von diesen Anschauungen hat Rossetti die Leistungen 1148 der Influenzmaschine denen der galvanischen Kette entsprechend dem Ohm'schen Gesetz parallelisirt. Er nimmt an, dass die Maschine eine elektromotorische Kraft E liefere, welche in ihren inneren und äusseren Widerständen $R + r$ einen Strom von der Intensität i erzeuge, so dass $i = E/(R + r)$ ist. Aus seinen Versuchen mit eingeschalteten Glasröhren voll Wasser folgert er, indem er $i = E/R$, $i_4 = E/(R + r_4)$ setzt, dass für $n = 2,75$, $R = 2,053 r_4$ ist. — Aehnlich folgt für:

$n = 2,75$	4,05	5,17	6,15
$R = 2,053$	0,398	0,732	0,665 $\cdot r_4$

r_4 ist etwa gleich $586 \cdot 10^6$ Q.-E.

Der innere Widerstand der Maschine soll also mit wachsender Rotationsgeschwindigkeit erst schnell, dann langsam abnehmen. Berechnet man danach $E = iR$, so erhält man bei jeder Reihe nahe constante Werthe; bei feuchtem Wetter wird E etwas kleiner.

Die elektromotorische Kraft E ist also cet. par. von der Drehungsgeschwindigkeit unabhängig.

Beim Maximaleffect der Holtz'schen Maschine in sehr trockener Luft ist die elektromotorische Kraft etwa $5 \cdot 10^4$ mal grösser, als die des Daniell'schen Elementes bei sehr trockener Luft. Bei acht Umdrehungen in der Secunde würde der innere Widerstand $R = 570 \cdot 10^6$, bei zwei Umdrehungen $2810 \cdot 10^6$ Q.-Einheiten betragen, wenn der specifische Widerstand des Wassers gleich $300 \cdot 10^6$ gegen den des Quecksilbers gesetzt wird ¹⁾.

Wir haben schon §. 1143 angeführt, weshalb diese Betrachtungen nicht wohl aufrecht zu erhalten sind.

Die Gewichte p und p_1 , durch welche die Scheibe gleich schnell mit 1149 und ohne Erregung gedreht wurde, betrugen bei $n = 5,88, 4,69, 2,92$ und $1,83$ Umdrehungen in der Secunde, $p = 37,06, 31,86, 26,62, 21,46$ und $p_1 = 17,47, 12,71, 7,72, 4,60$. Die Stromintensitäten waren dabei $21,0, 16,65, 10,0, 4,75$. Da die Gewichte bei jeder Umdrehung $3,8341$ mm fallen, ist also die für die Elektrizitätserregung verwendete Arbeit bezw. $0,416, 0,343, 0,212, 0,099$ Meterkilogramm pro Secunde. Da ausserdem der Stromintensität Eins die Arbeit $487 \cdot 10^{-9}$ entspricht, so ist die im Strome gelieferte Leistung nur $232, 235, 230, 234 \cdot 10^{-7}$ von obiger Arbeit. Dieser Bruchtheil ist nahe unabhängig von der Drehungsgeschwindigkeit. Alle übrige Arbeit wird im Inneren der Maschine geleistet ²⁾.

Bei anderen Versuchen von Rossetti ³⁾ waren die Elektroden der 1150 Holtz'schen Maschine mit Hilfsconductor je mit der inneren und

¹⁾ Rossetti, N. Cimento [2] 12, 205, 1874. — ²⁾ Versuche über die elektromotorische Kraft der Holtz'schen Maschine, deren Auslegung ebenfalls Einwände zulässt, siehe Roiti, N. Cimento [3] 3, 163; 4, 79, 1878; Beibl. 2, 416, 709. — ³⁾ Rossetti, N. Cimento [2] 5 u. 6, 407; 7 u. 8, 22, 1872.

äusseren Belegung einer Leydener Flasche von 100 qcm Oberfläche verbunden. Bei einer bestimmten, durch einen selbstschreibenden Zähler und ein Metronom gemessenen Drehungsgeschwindigkeit der Scheibe wurde die Zahl der Funkenentladungen zwischen den Elektroden gezählt. Zugleich wurde die Feuchtigkeit der Luft gemessen (s. §. 1145).

Mit den Elektroden waren ausserdem durch Drähte die kreisförmigen Stanniolbelege (16 cm Durchmesser) von rechteckigen (32×40 cm), 1,46 bis 3,45 mm dicken, ebenen und vertical gestellten Glasplatten verbunden, welche theils nur einseitig belegt und mit ihren freien Flächen durch Ebonitklammern an einander gepresst, theils auf beiden Seiten belegt waren. Mit wachsender Feuchtigkeit (57 bis 80°) nahm die für zu 100 Entladungen erforderliche Zahl der Umdrehungen der Scheibe (von 34,0 bis 53,0) zu. Bei constanter Drehungsgeschwindigkeit und Schlagweite war indess die gelieferte Elektrizitätsmenge constant.

Bei Zunahme der Zeit einer Umdrehung von 0,01 bis 0,05 Secunden änderte sich die zur Erzeugung von 100 Funken erforderliche Zahl der Umdrehungen n nur von 45 bis 59. Bei genauen vergleichenden Versuchen wäre demnach die Drehungsgeschwindigkeit constanter zu erhalten. Mit wachsender Schlagweite s (4 bis 20 mm) nahm die für 100 Funken erforderliche Umdrehungszahl n von 19 bis 72 zu, n/s nahm dabei von 4,75 bis 3,6 ab. Bei kleinen Schlagweiten ist die für eine Entladung erforderliche Elektrizitätsmenge (wie bei der Batterieentladung) der Schlagweite nahezu proportional.

- 1151 Aehnliche Versuche hat Mascart¹⁾ angestellt, indem er zwischen dem Conductor und der Erde eine Lane'sche Flasche einschaltete. Da das für jede Schlagweite s erforderliche Potential V nach später auszuführenden Versuchen bestimmt war, konnten nach Messung der Zahl n der Entladungen bei einer Umdrehung der Scheibe die Producte ns und nV berechnet werden, welches letztere die wirkliche Leistung der Maschinen ergab. So war z. B.:

	$s = 2$		10		20	
	ns	nV	ns	nV	ns	nV
Holtz' Doppelmaschine mit Flaschen	2,38	2,28	2,32	1,93	2,60	1,53
„ „ ohne Flaschen	2,78	2,78	2,60	2,16	2,80	1,65
Einfache Holtz'sche Maschine . . .	1,30	1,20	1,27	1,05	—	—
Maschine von Carré	0,41	0,41	0,40	0,34	—	—

- 1152 Die Dicke der Scheibe einer Holtz'schen Maschine erster Art hat nach Poggendorff²⁾ auf die Elektrizitätserregung wenig Einfluss, wie zu erwarten, da die Wirkung der auf den Oberflächen des Isolators und den Belegungen angehäuften Elektrizitäten überwiegend die Leistung bedingt. Legt man daher statt einer rotirenden Scheibe deren zwei über

¹⁾ Mascart, Traité d'Electr. 2, 318, 1876. — ²⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 152, 512, 1874.

einander, so ändert sich bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit weder die Länge noch die Zahl der Funken.

Einige andere Messungen der Leistung der Influenzmaschinen sind 1153 die folgenden:

Die Elektrizitätsmenge, welche von einer Holtz'schen Maschine mit zwei Papierbelegungen und einer 400 mm grossen drehbaren Scheibe erzeugt wird, wurde von F. Kohlrausch ¹⁾ unter Einschaltung einer feuchten Schnur durch ein mit den Elektroden verbundenes Galvanometer von 5635 sorgfältig von einander isolirten Windungen gemessen. Sie war unabhängig von dem Abstände (4 bis 34 mm) der Aufsaugkämme von der rotirenden Scheibe und bis zu einer Lineargeschwindigkeit von 3 m in der Secunde proportional der Drehungsgeschwindigkeit derselben. Die Beschaffenheit der Atmosphäre hatte keinen merklichen Einfluss auf die Quantität der Elektrizität, wohl aber auf das Maximum der Funkenlänge. Bei grösster Drehungsgeschwindigkeit war die Stromintensität eine solche, dass der Strom in 40 Stunden 1 cc Knallgas entwickeln würde. — Eine Winter'sche Maschine mit einer Scheibe von 60 cm Durchmesser liefert bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit nur 0,3 dieser Elektrizitätsmenge.

Bouchotte ²⁾ macht die feste Scheibe der Holtz'schen Maschine 1154 beweglich, so dass sie sich um die Axe drehen kann, und bestimmt das durch ein Gewicht erzeugte Drehungsmoment D , welches erforderlich ist, um sie bei der Drehung der beweglichen Scheibe in ihrer Lage zu erhalten. Ist die Zahl der Umdrehungen in der Minute n , so ist $2\pi Dn$ die in derselben Zeit gelieferte Arbeit A . Bei einem Abstände der Conductoren von 4 mm, während z Funken in einer Minute übersprungen, ergab sich:

z	48	76	106
n	279	444	622
A	423,8	674,43	944,81 Gramm-Meter.

Die Funkenzahl, bezw. die entwickelte Elektrizitätsmenge und Arbeit ist also wiederum der Zahl der Umdrehungen proportional.

Mit einer Maschine zweiter Art mit entgegengesetzt rotirenden 1155 Scheiben hat Riecke ³⁾ Versuche angestellt. Der diametrale Conductor war entfernt; der den Spitzenkämmen entsprechende Ring hatte 112 mm inneren, 200 mm äusseren Halbmesser, ihr Abstand von der vorderen und hinteren Scheibe betrug bezw. 4,1 und 5,4 mm, der Abstand der Scheiben selbst 1,34 mm. Die Intensität des Stromes bei verschieden schneller Drehung mit der Hand wurde durch eine Weber'sche Tangentenbussole mit bekanntem Reductionsfactor gemessen. Dabei ergab sich die

¹⁾ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 135, 120, 1868. — ²⁾ Bouchotte, Compt. rend. 70, 993, 1870. — ³⁾ Riecke, Wied. Ann. 13, 255, 1881. S. auch Krüger, Wied. Ann. 22, 252, 1884.

während einer Umdrehung der vorderen Scheibe durch jeden Querschnitt des Verbindungsdrahtes der Elektroden fließende positive Elektrizitätsmenge e in elektrostatischem Maasse bei verschiedenen Umdrehungszahlen n der vorderen Scheibe in der Secunde, der relativen Feuchtigkeit 0,43 bis 0,48 und der Temperatur 21,1 bis 21,9:

$$\begin{array}{cccc} n = & 0,625 & 1,251 & 2,502 & 5,003 \\ 10^{-5} e = & 71,9 & 71,1 & 71,3 & 72,4 \end{array}$$

Also auch bei dieser Maschine ist die bei einer Umdrehung gelieferte Elektrizitätsmenge von der Umdrehungszahl unabhängig.

Bei verschiedener, durch ein Hygrometer gemessener absoluter (f) und relativer Feuchtigkeit (ρ) der Luft war die bei einer Umdrehung erzeugte Elektrizitätsmenge:

$$\begin{array}{l} n = 0,625 \quad 10^{-5} e = 94,8 - 146 \rho^2 = 92,0 - 0,51 f^2 \\ n = 1,251 \quad 10^{-5} e = 105,1 - 163 \rho^2 \\ n = 2,502 \quad 10^{-5} e = 106,3 - 135 \rho^2 \end{array}$$

Aus den erst erwähnten und diesen Beobachtungen folgt die bei einer Umdrehung bei vollständiger Trockenheit erzeugte Elektrizitätsmenge im Mittel gleich $101,6 \cdot 10^{-5}$.

- 1156 Eine Influenzmaschine mit unlackirten Scheiben und graphitirten Belegen, welche in einem geschlossenen Raume, der mit Ausnahme der Glasteile der Maschine möglichst mit Paraffin ausgefüllt ist, einem höheren Druck ausgesetzt wird, giebt bei Drucken von 1 bis zu 7 Atmosphären und bei Ladung einer sich selbst entladenden Leydener Flasche bei je 400 Umdrehungen von $5\frac{1}{2}$ bis 31 Funken in Luft. In Wasserstoff ist die Zahl der Funken kleiner, in Kohlensäure grösser als in Luft; so z. B. ist sie in den drei Gasen Wasserstoff, Kohlensäure, Luft unter sonst gleichen Bedingungen bei 3 Atm. Druck 9, 47, 45 ¹⁾).

- 1157 Bei den gewöhnlichen Elektrisirmaschinen ist die gelieferte Elektrizitätsmenge, falls sie aus den Conductoren, etwa durch ein mit der Erde verbundenes Galvanometer, abfließt, proportional der Drehungsgeschwindigkeit der Scheibe, wenn mit Steigerung derselben die Berührung zwischen Reibzeug und Scheibe nicht geändert wird. Die Ablenkung der Galvanometernadel ändert sich auch kaum bei Einschaltung längerer Drähte oder Flüssigkeitssäulen; nur bedarf es einer grösseren Arbeit zur Drehung der Scheibe, welche indess gegen die zur Ueberwindung des Reibungswiderstandes erforderliche Arbeit ganz zurücktritt ²⁾. Ist der Conductor isolirt und muss seine Elektrizität durch eine Funkenstrecke hindurchgehen, ehe sie in einer gut leitenden Bahn zur Erde abfließt, etwa indem man den Conductor mittelst einer Lane'schen Flasche mit der Erde verbindet, so nimmt die Leistung mit wachsender

¹⁾ Hempel, Wied. Ann. 25, 487, 1885. — ²⁾ Gauss, Resultate des magn. Vereins 1837, S. 13. Poggendorff, Pogg. Ann. 134, 596, 1868.

Schlagweite s ab. — Aus später zu erwähnenden Versuchen hatte Mascart¹⁾ das zu einer Entladung in der Schlagweite s erforderliche Potential V berechnet. Ist z die Zahl der Entladungen bei einer Umdrehung der Scheibe einer Ramsden'schen Maschine, so ergab sich danach die eigentliche Leistung zV :

s	1	2	4	6	8	10	15	20
100 . z	160	70	32	22	15	14,5	9,4	6,1
V	1	2	4	5,8	6,7	8,3	10,3	11,8
zV	1,6	1,4	1,28	1,27	1,0	1,2	0,97	0,72

Der Grund der Abnahme des Werthes zV ist wohl, dass zum Uebergang der Elektrizität von der Scheibe zum Conductor eine bestimmte Potentialdifferenz erforderlich ist; wenn also der Conductor bereits, wie bei grösseren Schlagweiten, stark geladen ist, die Scheibe noch nach dem Durchgang durch die Aufsaugekämme elektrisch bleibt.

Um die von verschiedenen Maschinen gelieferten Elektrizitäts- 1158 mengen mit einander zu vergleichen, würde man am einfachsten und zweckmässigsten die eine der von ihnen erzeugten Elektrizitäten direct zur Erde ableiten, die andere zur Erde durch ein Galvanometer abströmen lassen, dessen Draht mit einer dünnen Kautschukhülle umgeben ist, so dass die Elektrizitäten zwischen den Windungen nicht direct übergehen können. Ist das Galvanometer auf absolutes Maass graduirt, so lässt sich berechnen, welche Elektrizitätsmenge durch jeden Querschnitt seiner Drahtwindungen in der Zeiteinheit hindurchfliesst. — Statt dessen hat man meist indirectere Wege zur Bestimmung eingeschlagen.

So hat Mascart²⁾ die Leistungen verschiedener Maschinen verglichen, 1159 indem er die Zahl der Entladungen einer in den Entladungskreis eingeschalteten Lane'schen Flasche bei 1 mm Schlagweite bestimmte. Dabei kommt aber noch die veränderliche Capacität der jeweiligen geladenen Systeme in Betracht. Die Maschinen sind möglichst auf das Maximum ihrer Leistung gebracht. Das Reibzeug bei den Reibungsmaschinen ist stets grösser als der Aufsaugekamm und als nutzbare Oberfläche O ist die von den sämtlichen Aufsaugekämmen in der Zeiteinheit überfahrene Oberfläche des Dielektricum gerechnet (welche also bei den Maschinen von van Marum, welche zwei Auffangekämme auf beiden Seiten haben, cet. par. viermal so gross ist als bei Cylindermaschinen von Nairne). Bei der Holtz'schen Maschine sind ebenso beide Seiten der Scheibe gerechnet. So ist bei folgenden Maschinen, wenn d der Durchmesser der Scheibe, l die Länge der Kämme, n die Zahl der Umdrehungen in der Secunde bei der Maximalleistung, A_1 die Leistung bei einer Umdrehung, I die Stromintensität bei der Maximalleistung in Weber'schem elektro-

¹⁾ Mascart, Traité d'Electr. 2, 316 u. f. — ²⁾ Mascart, Traité 2, 321.
Wiedemann, Elektrizität. I.

magnetischem Maasse (nach einer Berechnung von Rossetti¹⁾, A_s die Leistung in einer Stunde ist:

	d m	l m	A_1	O qm	$\frac{A_1}{O}$	n	A_s	$10^7 I$	$\frac{A_s}{O}$
Ramsden I	0,98	0,20	1	2,36	0,42	1	1	222	0,42
„ II	1,62	0,27	1,7	4,34	0,89	0,67	1,14	378	0,26
„ III	0,98	0,20	1	2,36	0,42	1	1	2	0,42
van Marum	0,85	0,15	1,40	1,74	0,80	1	1,4	311	0,80
Nairne	0,52	0,30	0,18	0,30	0,60	2	0,36	60	1,20
Holtz einfach	0,55	0,14	0,45	0,36	1,25	10	4,5	1000	12,8
„ doppelt	0,55	0,14	0,86	0,72	1,20	10	8,6	1900	12,3
„ zweite Art	0,30	0,09	0,23	0,24	0,97	10	2,3	511	9,7
Carré	0,50	0,13	0,21	0,29	0,72	10	2,1	333	7,2
Armstrong	—	—	—	—	—	—	2,4	533	—
Inductorium	—	—	—	—	—	—	13,0	2889	—
Poggendorff doppelt	0,44	—	—	—	—	—	—	1265 ^{*)}	—
Holtz doppelt	0,42	—	—	—	—	—	—	1282	—

^{*)} Die letzten zwei Beobachtungen von Rossetti l. c.

Die Maschinen von Ramsden waren mit Aufsaugkämmen (I und II) oder mit cylindrischen Aufsaugern (III) versehen. Die grosse Ueberlegenheit der Holtz'schen Maschinen über die alten Reibungsmaschinen, auch über die Armstrong'sche Dampfelektrisirmaschine, ist ersichtlich; ebenso dass das Inductorium noch grössere Elektrizitätsmengen liefert²⁾.

¹⁾ Rossetti, N. Cimento [2] 14, 5, 1875.

²⁾ Vergleichenungen des Inductatoriums mit der Influenzmaschine siehe auch Töpler, Elektrotechn. Zeitschr. 3, 366, 1882; Beibl. 7, 33. Man könnte auch wohl auf noch indirecterem Wege die absolute, von den Maschinen gelieferte Elektrizitätsmenge bestimmen, indem man Flaschen oder Batterien von bekannter Capacität C durch eine bestimmte Anzahl (n) Umdrehungen der Scheibe bis zur Entladung durch eine gegebene Funkenstrecke ladet und das zur Entladung erforderliche Potential V aus anderen Versuchen ableitet. Die durch eine Umdrehung gelieferte Elektrizitätsmenge ist CV/n . Man könnte dann auch die in der Batterie angehäuften Energie etwa durch Schmelzung von verschiedenen langen Drähten bei der Entladung zu bestimmen versuchen, da diese Längen den Quadraten der Elektrizitätsmengen proportional sind, und dann die dazu erforderlichen Wärmemengen zu schätzen versuchen. Da indess bei der Schmelzung der Drähte durch die Entladung nicht nur Wärme auftritt, sondern auch eine, eine grosse Menge der Energie verzehrende Zerstäubung der Drähte, welche weit unter dem eigentlichen Schmelzpunkte stattfindet, so ist schon deshalb eine derartige Berechnung nicht mit Sicherheit ausführbar. Vergleiche ähnliche Angaben bei Mascart, Traité d'Electr. 2, 325 u. figde.

Eine eigenthümliche Art der gleichzeitigen Elektrisirung durch Reibung und Influenz hat Volpicelli (Compt. rend. 58, 351, 1854) beobachtet. Schiebt man einen Siegellack-, Glas- oder Schwefelstab durch einen oder mehrere isolirte Metallringe, so nehmen die beiden Enden des Stabes entgegengesetzte Polarität an, der Glasstab am vorderen Ende positive, am hinteren negative, der Schwefel- und Siegellackstab umgekehrt, selbst wenn er nur an einer kleinen Stelle in seiner Mitte gerieben wird.

Die Elektrisirung von beweglichen Körpern durch genäherte elektrisirte Körper bedingt eine Abstossung der ersteren durch letztere. Dieselbe ist zur Hervorbringung von Rotationserscheinungen benutzt worden. 1160

So setzte schon Franklin auf eine Spitze ein aus horizontalen, an beiden Enden mit Kupferkugeln versehenen Glasstreifen gebildetes horizontales Rad zwischen die mit den inneren Belegungen verbundenen Haken zweier entgegengesetzt geladener Leydener Flaschen. Indem sich die Kugeln an den Glasstreifen gleichartig mit den Haken der benachbarten Leydener Flaschen luden, wurden sie von ihnen abgestossen und begaben sich zu den um 180° entfernten, wo sie sich entluden und ihre Elektrizität mit der entgegengesetzten vertauschten. Diesen Apparat bezeichnet Franklin als „elektrischen Bratenwender“ ¹⁾.

Aehnliche Versuche lassen sich an der Holtz'schen Maschine anstellen. — Poggendorff ²⁾ führt einer um eine Axe drehbaren Scheibe von Ebonit oder gefirnisstem oder ungefirnisstem Glase von etwa 45 cm Durchmesser (der beweglichen Scheibe der Holtz'schen Maschine) durch zwei in der Richtung des Durchmessers liegende, diametral einander gegenüber stehende metallene Spitzenkämme entgegengesetzte Elektrizitäten von einer anderen Holtz'schen Maschine zu und giebt ihr einen kleinen Anstoss nach einer Seite. Dann beginnt die Scheibe nach dieser Seite zu rotiren und erlangt bald eine Maximalgeschwindigkeit ³⁾. — Dasselbe geschieht, wenn der Scheibe vier Kämme in Abständen von 90° gegen-

Wird ein 1,5 m langer, 0,03 m dicker Messingstab an seinem einen Ende auf 0,3 m Länge mit Harz überzogen und der Länge nach durch einen Messingring gezogen, so zeigen, wenn dabei der Stab am Harzende festgehalten, der Stab und Ring negative, die äussere Harzfläche positive Elektrizität, und umgekehrt, wenn der Stab am Metallende festgehalten wird, die äussere Harzfläche negative Elektrizität.

Wird das Harz durch Schwefel ersetzt, so ist die Polarität die entgegengesetzte (de la Rive, Arch. d. sc. phys. 28, 265, 1855).

Nach Ratti wird im ersten Falle der Harzstab am erst geriebenen Ende negativ und der Metallring positiv, letzterer giebt dem anderen Ende seine positive Elektrizität ab (Arch. 30, 242, 1855; dagegen Fabri, ibid. 244). Im zweiten Falle, wenn der Metallstab abgeleitet wird, wird das Harz aussen negativ geladen, unter dem Harz der Metallstab positiv influenzirt und die negative Elektrizität desselben abgeleitet. Ist aber das Harz festgehalten, der Stab isolirt, so gelangt die positive Elektrizität des Ringes an den Metallstab und neutralisirt die in ihm vertheilte negative. Unter dem Harz sammelt sich mehr positive Elektrizität im Metallstabe an, als nur der Influenz durch die im Harz erregte negative entspricht. Dadurch wird auf der Oberfläche des Harzes mehr negative Elektrizität angezogen und positive frei, welche elektroskopisch nachzuweisen ist.

¹⁾ Franklin, Sämmtl. Werke, deutsch, Dresden 1780, 1, 53, Brief d. d. 8. März 1748. — ²⁾ Diese Rotation ist zuerst von Holtz beobachtet. Poggendorff, Berl. Ber. 1869, 25. November, S. 754; Pogg. Ann. 139, 513, 1870. — ³⁾ Vergl. einen ähnlichen Apparat von Gruel (Pogg. Ann. 144, 644, 1871), den „elektrischen Tourbillon“, wo einem cylindrischen oder kugelförmigen, um seine Verticalaxe drehbaren Glasgefäss von zwei gegenüber liegenden Seiten verticale Kämme gegenüber stehen. Werden letztere ebenfalls drehbar gemacht, so rotiren sie rückwärts. Siehe auch einen ähnlichen Apparat mit einer rotirenden horizontalen Scheibe von Christiansen, Pogg. Ann. 137, 490, 1869.

über stehen, welche abwechselnd mit dem positiven und negativen Conductor der zweiten Holtz'schen Maschine verbunden sind. Folgen erst zwei positive, dann zwei negative Kämme auf einander, so ist die Rotation sehr schwach. — Die Ursache dieser Rotation liegt in der Abstossung der einzelnen Stellen der Scheibe durch den gleichnamig elektrisirten, ihr Elektricität zuführenden und die Anziehung durch den gegenüber stehenden Kamm. Die Elektricitäten gleichen sich dabei zu gleichen Theilen auf den beiden Hälften der Scheibe aus.

Stellt man die beiden diametralen Kämme *a, b* bei dem ersten Versuch der Scheibe von entgegengesetzten Seiten gegenüber, so findet die Rotation unverändert statt, indem die auf die Scheibe gebrachten Elektricitäten durch dieselbe hindurch auf die entgegengesetzt geladenen Kämme wirken. Stellt man vier Kämme neben der Scheibe auf, z. B. die horizontalen hinter, die verticalen vor derselben, verbindet die letzteren durch eine Entladungsröhre, die ersteren mit den Conductoren der Holtz'schen Maschine, so gehen dabei durch die Entladungsröhre Entladungen, welche die Richtung des Influenzstromes angeben.

Dreht man die Kämme von ihrer radialen Stellung um einen Winkel von 45° , so dass ihre dem Mittelpunkt zugekehrte Seite gegen die Rotationsrichtung der Scheibe gekehrt ist, so ist die Wirkung in allen Fällen viel stärker. Die Lichtpinsel am positiven Kamm stehen dann immer noch rechtwinklig auf demselben, sie sind bei der Neigung von 45° am längsten; liegt der Kamm tangential, so verschwinden sie ganz, es kommt keine Rotation zu Stande. Bringt man auf der Seite der Kämme oder der entgegengesetzten Seite der Scheibe feste Platten aus Glas oder Pappe an, die ihr parallel ihrer ganzen Fläche oder nur ihrer einen Hälfte gegenüber stehen, so wächst die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe sehr viel schneller als vorher zum Maximum. Sind die Platten hinter der Scheibe angebracht, die Kämme in schiefer Lage, so kann man die Scheibe nur in der Richtung gegen die innere Seite des Kammes hin zur Rotation bringen; sind die Platten auf der Vorderseite neben den Kämmen angebracht, so gelingt dies nach beiden Seiten in allen Stellungen der Kämme, auch der tangentialen.

Diese Verstärkungen zeigen sich auch, wenn die Kämme der Scheibe von entgegengesetzten Seiten gegenüber stehen; auch bei vier Kämmen es zeigt sich jetzt auch eine Rotation, wenn zwei auf einander folgen, der vier Kämme gleich geladen sind; auch wenn z. B. die horizontalen Kämme vor, die verticalen hinter der Scheibe liegen. Ist dabei der vordere obere und linke hintere Kamm positiv, sind die beiden anderen negativ, so rotirt, wenn man zwischen die hinteren Kämme Halbplatten schiebt, die Scheibe von vorn gesehen in der Richtung des Uhrzeigers; schiebt man aber die Halbplatten zwischen die vorderen Kämme, so rotirt sie entgegengesetzt. Eine Verschiebung der Pole ändert nichts.

Der Hälfte der Scheibe gegenüber gestellte Metallplatten verhalten sich ähnlich; nur wenn eine volle Metallplatte hinter der Scheibe ist

gestellt wird, hemmt sie bei grosser Annäherung die Rotation, indem Fünkchen zu ihr überspringen. Dabei bemerkt man an den Kämmen abwechselnd schwach leuchtende Pinsel und helle Punkte.

Werden die Spitzenkämme durch Metallscheibchen ersetzt, welche der Scheibe parallel sind, so erhält man kaum eine Wirkung, da keine Elektricität ausströmt; mit Halbplatten von Glas oder Pappe entsteht nach einem Impuls eine Rotation nach beiden Richtungen; nicht aber mit vollen Nebenplatten. Im ersteren Falle erhält man um die Metallscheiben einen Lichtkranz, welcher überwiegend nach der der Bewegung entgegengesetzten Seite ausgebildet ist.

Die Wirkung der Nebenplatten beruht darauf, dass sie durch Influenz die der Scheibe entgegengesetzte Elektricität erhalten und somit die von den Kämmen aus geladenen Theile derselben anziehen. Entfernen sich die Theile von den Platten, so hemmt diese Anziehung die Rotation weniger, als sie sie vorher befördert, wohl wegen eines eventuellen Ausgleichs der Elektricitäten der Scheibe und der Nebenplatte. Aehnlich dürften Glas- und Pappscheiben wirken, die indess wohl wesentlich auch ihre Wirksamkeit der Verminderung der Elektricitätsverluste der Scheibe nach aussen verdanken.

Belegt man die Scheibe auf der Hinterseite ganz oder in einem geschlossenen Ringe mit Stanniol, so rotirt sie nicht; hat der Ring zwei diametrale Unterbrechungen, so zeigt sich die Rotation in Folge der entgegengesetzten Elektrisirung der beiden Hälften durch Influenz von den Kämmen aus. Zwischen denselben springen dann bei nicht zu grossem Abstände Funken über. Nebenplatten vergrössern hierbei sowohl die Rotationsgeschwindigkeit wie die Helligkeit der Funken. Bei ruhender Scheibe springen keine Funken über.

Ladet man die von einander getrennten Kämme einer Influenz-**1162**maschine erster Art durch eine andere Maschine, so geräth die Scheibe der ersten in gleicher Weise in Rotation, wie soeben beschrieben ist. Da hier die Wirkung zwischen der Vorderfläche der Scheibe und den Kämmen viel bedeutender ist, als zwischen der von den Belegungen auf die Hinterfläche übergetretenen schwächeren Elektricitäten, so rotirt die Scheibe nach einem Anstoss ziemlich gleich gut nach beiden Seiten.

Besitzt die Maschine einen schrägen Conductor und breite Belegungen, so rotirt die Scheibe, je nachdem der Conductor sich nach der einen oder anderen Seite den Kämmen zuneigt, also vor den Belegungen steht oder nicht, nur in der Richtung der an den Belegungen angebrachten Spitzen (wo dann also die Elektricität der Hinterfläche der Scheibe in Wirksamkeit tritt) oder nach beiden Seiten ¹⁾.

¹⁾ Poggendorff, Berl. Monatsber. 1869, S. 754; Pogg. Ann. 139, 173, 1870. Wegen weiterer Einzelheiten, die doch nur Veränderungen derselben Grunderscheinung sind, siehe die Originalabhandlung.

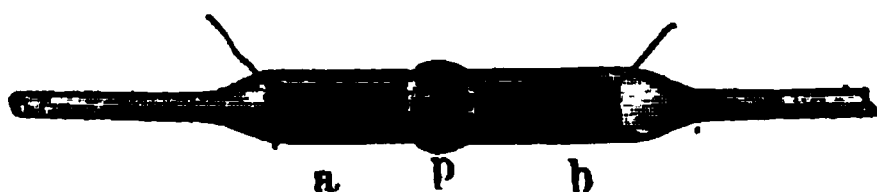
IV. Strömungsströme, elektrische Endosmose.

1. Diaphragmenströme, Strömungsströme.

- 1163** Ebenso wie bei der Reibung fester Isolatoren an anderen Körpern wie bei der Elektrisirmaschine, erhält man dauernde Elektricitätserrungen, wenn man einen Flüssigkeitsstrom an einer festen Wand vorbeiströmen lässt.

Legt man nach Quincke¹⁾ zwischen zwei Glasröhren *a* und *b*, Fig. 290, mit abgeschliffenen Rändern, welche zwei an eingeschmolzenen

Fig. 290.



Platindrähten befestigte Platinelektroden enthalten, eine Platte *p* von porösem Thon, füllt die Röhren mit Wasser und presst dasselbe durch die poröse Wand, so zeigt ein mit den Platin-

drähten verbundenes Galvanometer mit vielen Windungen einen Strom an, welcher durch die Thonwand in der Richtung der Strömung des Wassers geht. Nach Aufhören der Bewegung des Wassers fließt durch das Galvanometer ein durch die Polarisation der Platinelektroden verursachter Strom nach entgegengesetzter Richtung. — Man kann diese Ströme mit dem Namen Diaphragmenströme bezeichnen.

Die durch Ungleichheiten der Oberflächen der Platinelektroden entstehenden Ströme müssen hierbei zuerst völlig beseitigt werden, indem man von zwei sehr nahe an einander liegenden Punkten des Schliessungskreises einer Daniell'schen Kette einen Stromzweig zu den Elektroden ableitet, welcher den durch ihre Ungleichheit bewirkten gerade aufhebt.

- 1164** Die Bewegung des Wassers wird entweder nur durch Saugen oder durch einen hydrostatischen Druck, oder auch in folgender Weise hervorgerufen, bei der man zugleich die sonst sehr schwachen Ströme von etwas grösserer Intensität erhalten kann.

Auf einen Cylinder von porösem Thon (Fig. 291) wird eine Glasglocke *G* mit angeblasenem Rohr gekittet, und dieses Rohr mit einem zwei Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure enthaltenden Glasrohr *V* durch den Hahn *H* verbunden. An das Glasrohr *V* ist seitlich ein enges Rohr angeschmolzen, welches einen Quecksilbertropfen *Q* enthält und oben zugeschmolzen wird. Der Thoncylinder ist mit einer Platinplatte *P* umgeben. In demselben steht gleichfalls eine Platinplatte *P*₁, von der ein Platindraht, welcher in die auf den Cylinder gekittete Glocke eingeschmolzen ist, nach aussen führt. Die Platinplatten werden mit einem Galvanometer von etwa 600 Windungen verbunden.

¹⁾ Quincke, Pogg. Ann. 107, 1, 1859; 110, 38, 1860.

Durch Verbindung der Elektroden im Rohr *V* mit einer Säule entwickelt man darin Knallgas, bis der durch den Quecksilbertropfen *Q* angezeigte Druck etwa drei Atmosphären beträgt. Beim Oeffnen des Hahnes *H* strömt die Flüssigkeit von innen nach aussen durch den Thoncylinder,

Fig. 291.

und das Galvanometer giebt einen diesem Flüssigkeitsstrome gleichgerichteten galvanischen Strom an.

Statt eines Diaphragmas von Thon kann man in dem Apparat, Fig. 291, auch Diaphragmen aus mehrfachen Lagen von Seidenzeug oder Lagen von Spänen von Elfenbein, Glas, Sand, Kien-, Linden- oder Eichenholz, Schwefel, Graphit verwenden, welche in Glasröhren fest eingestampft sind, die beiderseits mit Seidenzeug verbunden werden, oder Bunsen'sche Kohle, Platinschwamm, Eisenfeile. Die Ströme bewahren hierbei dieselbe Richtung.

Lässt man Wasser plötzlich durch eine Thonwand fliessen, so tritt der Strom unmittelbar mit dem Beginn des Fliessens ein. Ein Froschmuskel, der in den Stromkreis des Diaphragmenapparates gebracht wird, ehe man die Bewegung des Wassers einsetzt, zeigt beim Beginn derselben eben solche Schliessungszuckungen, wie wenn er während der Strömung des Wassers in denselben eingeschaltet wird.

Zusatz von Säuren und Salzlösungen zum Wasser vermindern die Intensität des Stromes, sehr bedeutend auch Terpentinöl. — Zusatz von ein wenig Seife oder Alkohol vermehrt sie dagegen.

Die elektromotorische Kraft der Ströme wurde nach der Fechner'schen Methode bestimmt, indem zwei Diaphragmenapparate zugleich in den Stromkreis des Galvanometers zuerst so eingefügt wurden, dass sich ihre Ströme addirten, sodann, dass sie sich subtrahirten. 1165

Bei Anwendung verschieden dicker Thonplatten von 1,025 bis 4,682 mm Dicke und bei Verminderung der freien Oberflächen der Thonwände ist die elektromotorische Kraft von der Dicke der Thonwände und ihrer Oberfläche unabhängig, und proportional dem angewandten Druck.

Auch bei Anwendung der Poggendorff'schen Compensationsmethode folgen dieselben Resultate. Bei Einschaltung verschiedener Diaphragmen und mit reinem Wasser ergaben sich nach dieser Methode folgende elektromotorische Kräfte für den Druck einer Atmosphäre, wenn

die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette gleich 100 ist.
Diaphragma von

Schwefel	977,07	Asbest	22,15
Quarzsand	620,49	Porcellanmasse	19,86
Schellackpulver	330,01	Elfenbein	3,10
Seide	115,45	Thierischer Blase	1,51
Gebranntem Thon	36,15		

Beim Schwefel nimmt bei längerem Hindurchpressen von Wasser die elektromotorische Kraft langsam ab.

Wenn man nun auch, namentlich beim Schwefel, meist eine schwach saure Reaction des durch denselben hindurchgeflossenen Wassers, bei der Seide eine schwach alkalische Reaction desselben wahrnimmt, so kann diese Verunreinigung des Wassers doch nicht die Ursache der Erzeugung der Ströme sein, denn sie würde nicht fast zehnmal grössere elektromotorische Kräfte hervorrufen können, als die eines Daniell'schen Elementes.

Wurden durch einen Apparat mit einem Diaphragma von verglühter Porcellanmasse Wasser und Lösungen von Kochsalz getrieben, die auf 1 g Flüssigkeit bezw. 0,00025, 0,0005 und 0,05 g Salz enthielten, so standen die elektromotorischen Kräfte im Verhältniss von 68,85 : 11,01 : 7,64 : 4,06.

Bei reinem Wasser und wasserhaltigem Alkohol von 0,9694 und 0,9497 specif. Gewicht war das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte gleich 50,72 : 54,61 : 56,0. Die durch das Diaphragma gegangene Flüssigkeit ist reicher an absolutem Alkohol, als vor dem Durchgang durch dasselbe.

1166 Diese Ströme beruhen nicht auf der Verschiedenheit des Druckes in beiden Abtheilungen des Apparates, da sie beim Ersatz der Thonplatte durch eine Metallplatte fortfallen.

Sie sind auch nicht thermoelektrischen Ursprungs, da bei Erwärmung der einen Seite der Thonwand durch eine in den Apparat eingeführte, vom Strome durchflossene Platinspirale kein wesentlicher Strom im Apparat entsteht, und umgekehrt eine Thermosäule von drei Neusilber-Eisen-Elementen, deren Löthstellen auf die eine Seite der Thonwand aufliegen, beim Durchpressen der Flüssigkeit kaum einen Thermostrom anzeigt.

Sie sind vielmehr durch den Contact der Flüssigkeit mit der Thonwand hervorgerufen (s. w. u.)

1167 Da die poröse Thonwand nur wie ein System von capillaren Thonröhren wirken kann, so treten dieselben Erregungen auch beim Durchfliessen von Flüssigkeiten durch eine einzelne Röhre auf.

So presste Zöllner¹⁾ durch Capillarröhren von 0,949 bis 0,152 mm Durchmesser und 10 bis 55 mm Länge mittelst hydrostatischer Drucke, welche bis zu 480 mm Quecksilber stiegen, Wasser in der einen oder anderen Richtung. Das Wasser befand sich in einer Woulf'schen Flasche, welche mit einer zweiten Flasche verbunden war, die mit einem verschieden hoch zu stellenden Quecksilbergefass communicirte, wodurch die Luft in ihr comprimirt wurde. Aus den Capillarröhren floss das Wasser ebenfalls in eine Glasflasche²⁾. In seitliche Ansätze der Capillarröhren waren Platindrähte eingeschmolzen, welche die Leitung zu einer Spiegelbusssole vermittelten. Die beim Durchpressen des Wassers durch die Röhren erhaltenen Ströme flossen in letzteren in der Richtung der Bewegung, ihre Intensitäten waren nahezu proportional den Druckdifferenzen.

Wurde in den Stromkreis der Röhre ein Daniell'sches Element eingeschaltet und der Ausschlag der Busssole beobachtet, während das Wasser ruhte, so ergab sich (zunächst ohne Berücksichtigung der Polarisation) die elektromotorische Kraft des „Strömungsstromes“³⁾ bei einer Druckdifferenz von einer Atmosphäre in Röhren von 20 mm Länge und 0,553 oder 0,949 mm Durchmesser bzw. etwa 0,247 und 0,43 D.

Diese Elektrizitätserregung ist nicht durch die Bewegung der Flüssigkeit als solche bedingt; sie zeigt sich nicht in frei ausfliessenden Wasserstrahlen. 1168

Senkt man in dieselben zwei Platinelektroden oder besser zwei vorn bis auf eine kleine Oeffnung zugeschmolzene Glasröhren, welche mit Wasser gefüllt sind und in die hinten die mit dem Galvanometer verbundenen, vorher sorgfältig ausgeglühten Platindrahtelektroden eingeschmolzen sind, so erhält man im Galvanometer keinen Strom⁴⁾, auch wenn der Wasserstrahl zwischen den Elektroden ganz klar und continuirlich ist. Ebenso wenig zeigt sich eine Potentialdifferenz an einem Quadrantelektrometer, dessen eines Quadrantenpaar mit der einen Elektrode verbunden ist, während das andere Paar und die andere Elektrode zur Erde abgeleitet sind. Bringt man die eine Elektrode einige Centimeter über der Ausflussöffnung in dem gläsernen Ausflussrohr, die andere im Auffangegefäss an und senkt nachher die Ausflussöffnung bis in das

¹⁾ Zöllner, Ber. der königl. sächs. Ges. 24, 317, 1872; Pogg. Ann. 148, 640, 1873. — ²⁾ Man muss hierbei darauf achten, dass das durch die Capillarröhren fliessende Wasser nicht etwa z. B. zwischen einem Messinghahn der Wasserleitung, aus der es austritt, und einem auf dem Boden stehenden Metall-(Zink)-gefäss, in welches es einfliesst, eine continuirliche Verbindung herstellt, wodurch ein galvanischer Strom zwischen dem Messing des Hahns, dem Wasser und dem Zink entstehen würde. Fliessen der Strahl aus einem isolirten Gefäss aus und fällt in ein isolirendes Gefäss, oder zerfällt er nach dem Austritt aus dem Capillarrohr in getrennte Tropfen, so ist diese Fehlerquelle beseitigt. Vergl. die betreffenden Bemerkungen von Beetz, Ber. der königl. bayer. Akad. 1872, 4. Mai; Pogg. Ann. 146, 486, 1872. — ³⁾ Beetz, l. c. — ⁴⁾ Dorn, Wied. Ann. 5, 29, 1878.

Wasser in letzterem, so sind die beobachteten elektromotorischen Kräfte die gleichen; sie rühren also nur von dem vom Wasser durchströmten Theil des Ausflussrohres her ¹⁾).

1169 Dass der verschiedene Druck auf die Elektroden nicht der Grund ist, folgt schon aus §. 1166. Auch wenn man eine mit Elektroden versehene engere Röhre in der Mitte durchschneidet und die Hälften unter Zwischenlegung einer feuchten Holzwand oder einer Metallplatte (Silber, Neusilber, Eisen, Zink, Kupfer, Zinn) wieder an einander presst, erhält man bei Steigerung des Druckes auf zwei Atmosphären in der einen Hälfte zwischen den Elektroden keinen Strom ²⁾).

1170 Auch die ungleich starke Reibung der Flüssigkeit gegen die Elektroden bedingt die elektromotorische Kraft nicht. Setzt man nach Edlund ³⁾ an die Ausflussröhre diametral einander gegenüber zwei seitliche Röhren an, in welche die Elektroden eingefügt sind, deren eine bis unmittelbar an die Ausflussröhre reicht, deren andere mit ihrem Ende 8 mm von ihr entfernt bleibt, so entsteht zwischen den mit dem Galvanometer verbundenen Elektroden beim Durchfliessen des Wassers kein Strom ⁴⁾).

Die Ursache der Ströme ist demnach die schon erwähnte, die Trennung der mit Elektrizität geladenen Flüssigkeitsschichten von den eventuell noch benetzt bleibenden Wänden der Röhre.

1171 Zur Feststellung der Gesetzmässigkeiten dieser Elektrizitätserregung kann man einmal direct die an den Elektroden erzeugte Potentialdifferenz messen, sodann auch die Intensität der Ströme zwischen ihnen an einem Galvanometer bestimmen.

Zur Messung der Potentialdifferenz verbindet man die eine Elektrode der Röhre mit dem einen Quadrantenpaar eines Quadrantelektrometers, die andere, ebenso wie das andere Quadrantenpaar, mit der Erde und kehrt dann die Verbindungen mittelst eines Commutators um. Von den

¹⁾ Elster, Wied. Ann. 6, 553, 1879. — ²⁾ Edlund, Wied. Ann. 1, 184, 1877. — ³⁾ Edlund, Wied. Ann. 1, 183, 1877. — ⁴⁾ Bei früheren Versuchen (Pogg. Ann. 156, 251, 1875) hatte Edlund die an verschiedenen Stellen des Ausflussrohres eingeschmolzenen Elektroden unter Einfügung zweier Daniell'scher Elemente mit dem Galvanometer verbunden und eine Zunahme der Stromintensität beim Durchfliessen des Wassers im Sinne des galvanischen Stromes, eine Abnahme beim entgegengesetzten Fliessen wahrgenommen. Auch beobachtete er entsprechend beim Hindurchleiten abwechselnd gerichteter Ströme durch die Röhre mittelst des Inversors eine Ablenkung des eingeschalteten Galvanometers im Sinne der dem Wasserfluss gleichlaufenden Ströme. Er schloss daraus, dass der Widerstand eines Flüssigkeitsstromes zu- oder abnehme, wenn er die entgegengesetzte oder gleiche Richtung hätte, wie der Strom der positiven Elektrizität. Da indess auch ganz ohne Einschaltung der Daniell'schen Elemente beim Fliessen des Wassers Ströme entstehen, sind sie auf das Auftreten einer elektromotorischen Kraft zurückzuführen (vergl. hierüber Dorn, Pogg. Ann. 160, 56, 1877).

bei strömender Flüssigkeit in beiden Fällen erhaltenen Potentialwerthen subtrahirt man je die bei ruhender Flüssigkeit erhaltenen Werthe, welche den etwaigen Ungleichheiten der Elektroden entsprechen, und nimmt das Mittel aus den resultirenden Werthen, wodurch die Ladung durch die Erdelektricität eliminirt ist¹⁾.

Bei engen Capillarröhren, deren Radius r so klein, deren Länge l 1172 so gross ist, dass die bei dem Druck p in der Zeiteinheit ausfliessende Flüssigkeitsmenge Q durch die Formel von Poiseuille $Q = pr^4/k^2l$ dargestellt wird, wo k^2 die Zähigkeitsconstante ist; ist die durch das Strömen der Flüssigkeit erzeugte elektromotorische Kraft E proportional dem Druck und unabhängig von der Länge und dem Querschnitte der Röhren, vorausgesetzt, dass ihre inneren Flächen ganz gleiche Beschaffenheit besitzen.

Versuche hierüber haben Haga, Clark und Dorn angestellt. 1173

Haga¹⁾ bediente sich eines Ausflussapparates, der dem von Zöllner ähnlich ist. Er war bei allen Versuchen, mit Ausnahme des Elektrometers, mit einem zur Erde abgeleiteten Netz von Drahtgaze bedeckt, um alle äusseren elektrischen Einflüsse zu beseitigen. Die Messungen wurden, wie §. 1171 angegeben, ausgeführt. Die Röhren von gleicher Weite waren je aus demselben Glasrohre durch allmähliches Verkürzen hergestellt und an den Enden in weitere Röhren gekittet, welche in Ansatzröhren die Platinelektroden enthielten.

Einige Beobachtungen ergaben z. B. an Röhren vom Radius r , von der Länge l und bei den Drucken p die elektromotorischen Kräfte E wie folgt:

I. $r = 0,348$ mm	$l = 402$ mm			$l = 252$ mm	
	$p = 156,5$	84,0	120,0	77,6	146,9
	$100 E/p = 25,7$	24,5	24,3	25,0	24,4
II. $r = 0,152$ mm	$l = 442$ mm			$l = 221$ mm	
	$p = 157,7$	370	150,8	98,8	
	$100 E/p = 38,2$	39,7	40,3	40,0	

Clark²⁾ liess Wasser aus der Wasserleitung bei constant bleibendem 1174 Drucke (1,69 Atm.) durch ein weiteres, die eine Elektrode enthaltendes Glasrohr in die daran gesetzten vertical gestellten Röhren einströmen und durch ein ebensolches unten verengtes Rohr austropfen. Die Versuche wurden in der §. 1171 erwähnten Weise angestellt. Bei elliptischen Röhren, deren Hauptdurchmesser $2r$ waren, ergab sich z. B. ($D = 1$):

$2r = 0,2981$ und $0,1380$	$l = 308,1$	$E = 1,707$	$l = 154,3$	$E = 1,717$
$2r = 0,4363$ und $0,2414$	$l = 215,0$	$E = 1,676$	$l = 104,9$	$E = 1,409$

¹⁾ Haga, Wied. Ann. 2, 326, 1877. — ²⁾ Clark, Wied. Ann. 2, 335, 1877.

Aehnliche Resultate ergaben Röhren mit kreisförmigem Querschnitt, z. B.:

$$2r = 0,2925 : l = 226,5 : E = 1,571, \quad l = 107,2 : E = 1,358.$$

- 1175 Auch Dorn¹⁾ liess aus den Röhren Wasser austropfen, welches durch Luftdruck (bis zu $2\frac{1}{2}$ Atmosphären) mittelst der Wasserleitung aus einem Kupferballon von 25 Liter Inhalt in dieselben gepresst wurde. Die Röhren waren sorgfältigst mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure, Durchblasen von heissem Wasser und Durchsaugen von trockener Luft gereinigt. — Wiederum war die elektromotorische Kraft E im Allgemeinen proportional dem Druck p ; nur bei weiteren Röhren wuchs sie stetig etwas langsamer als derselbe. — Die Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Länge l und auch dem Querschnitt q für Röhren, welche dem Poiseuille'schen Gesetze folgen, ergab sich daraus, dass bei drei Röhren, für die 1) $l = 499,7$, $q = 0,2301$; 2) $l = 500,6$, $q = 0,1653$; 3) $l = 300,2$, $q = 0,0538$ war, E nur zwischen $3,550 \pm 0,016$, und nach der Reinigung der Röhren zwischen $3,409 \pm 0,084$ ($D = 1$) lag.

- 1176 Die Messung der betrachteten Elektricitätsbewegung durch Bestimmung der Stromintensität in einem zwischen den Elektroden eingeschalteten Galvanometer ist insofern unsicher, als die Elektroden sich durch die Ströme polarisiren.

Bei schwachen Strömen kann man indess nach Edlund²⁾ die Polarisation den elektromotorischen Kräften proportional setzen. Sie ändert sich beim Strömen der Flüssigkeit nicht merklich.

Zunächst ist die Stromintensität J , bezw. die elektromotorische Kraft dem Drucke proportional.

Bei gleichem Druck ist ferner die Stromintensität J von dem Abstände der Elektroden unabhängig, falls der Widerstand der übrigen Theile der Leitung gegen den des Wassers der Röhre vernachlässigt werden kann. In diesem Falle ist auch die elektromotorische Kraft der Stromintensität proportional, so dass obiges Gesetz mit dem §. 1172 angeführten übereinstimmt.

So trieb Edlund³⁾ aus einem grossen Kupfercylinder durch Luftdruck Wasser durch verticale Glasröhren von 6,14 bis 1,5 mm Durch-

¹⁾ Dorn, Wied. Ann. 9, 517 u. f., 1880. — ²⁾ Edlund, Wied. Ann. 1, 161, 1877. Zur Bestimmung der Polarisation schaltet er die Glasröhre mit den Elektroden in den Schliessungskreis eines Inversors, dem der Strom einer Kette zugeführt wird, misst die Stromintensitäten i_m und i_0 mit und ohne Drehung des Inversors und bestimmt ebenso bei Ersatz der Röhre durch einen Metalldraht das Verhältniss α der Stromintensitäten mit und ohne Drehung des Inversors (welches Verhältniss der Zeit der Schliessung des Stromes in beiden Fällen in einem gegebenen Zeitabschnitt entspricht); dann ist die Polarisation $p = E(\alpha i_m - i_0)/\alpha i_m$, wo E die elektromotorische Kraft der polarisirenden Kette ist. Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Widerstand des ruhenden und rotirenden Inversors der gleiche ist, was bei der unvermeidlichen Unsicherheit seiner Contacte wohl nicht ganz zutrifft. — ³⁾ Edlund, Wied. Ann. 1, 169, 1877.

messer und 350 bis 210 mm Länge, aus denen es unten in ein Holzgefäß fiel. An die Röhren waren je drei seitliche Tubuli mit Golddrähten als Elektroden gekittet. In Röhren vom Durchmesser d , bei den Drucken p , bei den Ausflussgeschwindigkeiten v und verschiedenen Abständen a der Elektroden waren z. B. die Ausschläge des Galvanometers:

$d = 5 \text{ mm}, \quad l = 350 \text{ mm.}$			
$p = 1 \text{ Atm.}$	$v = 8,3 \text{ mm}$	$p = 2 \text{ Atm.}$	$v = 11,5 \text{ mm}$
$a = 140 \text{ mm}$	$J = 9,33 \text{ (10,9)}$		$J = 17,5 \text{ (20,6)}$
$a = 280 \text{ mm}$	$J = 9,5 \text{ (11,1)}$		$J = 17,6 \text{ (20,6)}$
$d = 6,4 \text{ mm}, \quad l = 350 \text{ mm.}$			
$p = 1 \text{ Atm.}$	$v = 8,4 \text{ mm}$	$p = 2 \text{ Atm.}$	$v = 11,7 \text{ mm}$
$a = 143 \text{ mm}$	$J = 9,6 \text{ (11,8)}$		$J = 16,7 \text{ (20,4)}$
$a = 286 \text{ mm}$	$J = 10,5 \text{ (12,0)}$		$J = 18,4 \text{ (21,1)}$

Die Werthe in Klammern sind die nach Abzug der Polarisation erhaltenen Stromintensitäten.

Aehnliche Resultate hat Dorn¹⁾ erhalten. Als er Wasser der Wasser- 1177
leitung mit verschiedenem Druck p durch Röhren von I 18,358 und II 4,876 qm Querschnitt und bezw. I 165 und II 68 mm Länge zwischen den Elektroden fließen liess, waren die Ablenkungen J des mit denselben verbundenen Galvanometers:

	I				II			
p	1159	992	808	714	1287	951	688	558
J	77,8	62,0	54,4	48,1	57,9	36,6	26,4	22
$10^3 J/p$	67,1	67,5	67,3	67,4	45	38,5	38,4	39,4

Wurde der Widerstand der äusseren Schliessung geändert, so fand, wie zu erwarten, Edlund (l. c.) die Ausschläge am Galvanometer *cet. par.* der Summe der Widerstände umgekehrt proportional.

Insofern mit wachsendem Druck die Geschwindigkeit der Flüssigkeit zunimmt, wächst auch die Stromintensität dabei. In Capillarröhren ist die Geschwindigkeit dem Drucke proportional, so dass in ihnen auch die Stromintensität der Geschwindigkeit der Flüssigkeit proportional ist.

Bei weiteren Röhren, die nicht mehr dem Poiseuille'schen 1178
Gesetz gehorchen, treten Abweichungen von den obigen Gesetzen ein.

So nimmt z. B. nach Clark bei weiteren Röhren die elektromotorische Kraft mit abnehmender Länge bei gleichbleibendem Druck ab (z. B. ergab sich, wenn $2r = 0,6918$, $l = 112,3$ war, $E = 1,458 D$; wenn $l = 56,8$ war, $E = 1,122 D$).

Bei Messung mittelst des Galvanometers hat Dorn²⁾ bei verschiedenen Drucken p die Ausflussmengen und dann den zu einer bestimmten Ausflussgeschwindigkeit (8 mm) zugehörigen Druck berechnet.

¹⁾ Dorn, Wied. Ann. 5, 34, 1878. — ²⁾ Dorn, Wied. Ann. 9, 550, 1880.

Die Ausschläge A und i des Galvanometers wurden ohne und mit Einschaltung eines Daniell'schen Elementes bestimmt und so das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte der Strömungsströme und des letzteren festgestellt. Bei Röhren von 0,682 bis 13,492 qmm Querschnitt ergab sich das empirische Gesetz, dass bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit des fliessenden Wassers die Stromstärke dem Durchmesser der Röhren nahezu proportional, die elektromotorische Kraft dem Durchmesser nahezu umgekehrt proportional ist.

- 1179 Andere Resultate hat Edlund¹⁾ erhalten. Aus den oben erwähnten und anderen Beobachtungen leitet er ab, dass die Stromintensitäten nicht direct von den Drucken, sondern von den Ausflussgeschwindigkeiten abhängen. Ist v diese Geschwindigkeit, q der Querschnitt des Rohres, l der Abstand der Elektroden, σ der specifische Widerstand der Flüssigkeit im Rohr, gegen deren Widerstand die übrigen Widerstände verschwinden, so soll für die weiteren Röhren die elektromotorische Kraft $E = \text{const } lv^2/q$, also die Intensität des Stromes im Galvanometer zwischen den Elektroden $I = \text{const } lv^2/q \cdot q/l\sigma = \text{Const } v^2$, d. h. also cet. par. dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional sein. Fliesst das Wasser durch zwei conaxial mit einander verbundene Röhren von den Querschnitten q und q_1 , so verhalten sich darin die Geschwindigkeiten $v : v_1 = q : q_1$, also die Intensitäten

$$I : I_1 = v^2 : v_1^2 = q^2 : q_1^2.$$

Die Versuche Edlund's stimmen sowohl bei getrennten wie bei verbundenen ungleich weiten Röhren nach Berücksichtigung der Polarisation (s. indess oben) mit dieser Voraussetzung.

- 1180 Der Unterschied in den Resultaten von Dorn und Edlund kann sehr wohl in der veränderlichen Beschaffenheit der Oberflächen der Röhren liegen, die sich nur durch sorgfältigstes Reinigen in stets gleicher Weise bei ganz gleichem Material der Röhren beseitigen lässt, auch wohl darin, dass bei weiten Röhren die Leitung durch sie selbst hindurch nicht ganz vernachlässigt werden darf²⁾.

Beruhet die Elektrizitätserregung auf irgend einer Wechselwirkung der Wand und strömenden Flüssigkeit, und kann man annehmen, dass bei derselben mittleren Geschwindigkeit die Verhältnisse an den Wänden verschieden weiter Röhren die gleichen sind, so muss cet. par. die durch die Röhren geführte Elektrizitätsmenge dem Umfang, bezw. dem Durchmesser derselben proportional sein, wie es Dorn gefunden, welches auch die specielle Ursache der Erregung sein mag.

¹⁾ Edlund, l. c. und Wied. Ann. 8, 127, 1879. — ²⁾ Eine weitere Kritik der Resultate von Edlund s. Dorn, Wied. Ann. 9, 46; 10, 46, 1879; siehe auch eine Kritik der Resultate der anderen Forscher von Edlund, ibid. 3, 486, 1877 und l. c.

Unterbricht man die Röhre in der Mitte durch eine von feinen 1181
Löchern durchsetzte Ebonit- oder Metallplatte, so addirt sich die Er-
regung in letzterer zu der an den Röhrenwänden. Obgleich bei gleich-
bleibendem Druck die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers im Rohre
und der Widerstand hierdurch abnimmt, kann doch die Stromintensität
steigen. So wuchs sie nach Edlund (l. c.) durch Einschalten der Platten
von 19,2 auf etwa 23,8 bis 24,1.

Sind die Capillarröhren von verschiedenem Stoff, oder auch nur ver- 1182
schiedenen Röhren entnommen, so können die elektromotorischen Kräfte
sehr verschieden ausfallen. Werden die Röhren innen mit einer sehr
dünnen Schicht von Schellack, Fett, Wachs, Collodium, Schwefel be-
kleidet, so ändert sich ebenfalls die Potentialdifferenz. Sie steigt z. B.
bei Schellack und Fett und sinkt bei Wachs ein wenig. Schon bei
längerem Durchfliessen des Wassers durch eine sorgfältig mit Schwefel-
säure und destillirtem Wasser gereinigte Röhre nimmt die elektromoto-
rische Kraft ab, z. B. bei der zuerst erwähnten Röhre von Haga von
1,717 auf 1,308 ¹⁾).

Röhren, welche durch Erhitzen in Schwefelsäure und Hindurchsaugen
von heissem Wasser und trockener Luft gereinigt sind, können elektro-
motorische Kräfte zeigen, die allmählich bis auf das Dreifache steigen.
Die Ausflussmengen nehmen dabei kaum ab; so dass also kaum eine
Gleitung des Wassers bei nicht völliger Benetzung des Rohres am Anfang
zu constatiren ist, die etwa nachher verschwindet.

Weitere Angaben haben kein Interesse, da die Kräfte je nach der
besonderen Behandlung der Röhren in hohem Grade variiren.

Sehr geringe Aenderungen der Flüssigkeiten geben ebenfalls grosse
Veränderungen der elektromotorischen Kraft, die nicht immer mit der
Veränderung der Leitungsfähigkeit zusammenhängen.

So ist nach Edlund ²⁾ (l. c.) beim Durchfliessen von destillirtem
Wasser die elektromotorische Kraft (Stromintensität) grösser, als bei dem
besser leitenden Leitungswasser und dem schlechter leitenden Alkohol.

Auch wenn ein Flüssigkeitsstrahl aus einer Glasröhre, welche eine 1183
Platinelektrode (1) enthält, über eine schräge Platte, z. B. von Spiegel-
glas, zu einer anderen Elektrode (2) fliesst, welche aus einem Platin-
blech gebildet ist, erhält man nach den Versuchen von Elster ³⁾ grosse
Potentialdifferenzen. Dieselben können nicht von der elektromotorischen
Kraft im Ausströmungsröhre bedingt sein, da beim Anbringen einer
dritten Elektrode (3) dicht unter demselben die Kraft zwischen den

¹⁾ Dorn, Wied. Ann. 9, 545; Haga und Clark, l. c. — ²⁾ Edlund, Wied.
Ann. 1, 161, 1877. — ³⁾ Elster, Wied. Ann. 6, 553, 1879. Diese Versuche
sind von den §. 1074 beschriebenen zu unterscheiden, bei denen die Flüssigkeit
nicht zu einem continuirlichen Strahl, sondern in fein vertheilten Tropfen über
die Platte hin strömt.

Elektroden 1 und 2 gleich denen zwischen 1 und 3 + 3 und 2 ist. — Aehnlich verhält sich eine Schellackplatte.

Wird eine Elektrode an verschiedenen Stellen in den Strahl gesenkt, während eine andere etwa in der Mitte der Glasplatte dauernd ihre Stelle bewahrt, so folgt, dass nur der unmittelbar unter der Einstromungsstelle befindliche Theil der Platte erregend wirkt. Auch ist der Hauptwiderstand an dieser Stelle. Somit ist auch bei genügender Grösse der Platten die elektromotorische Kraft unabhängig von ihrer Oberfläche. — Wird die bewegliche Elektrode in der Mitte und am Rande des Strahles eingesenkt, so ergibt sich kaum ein Unterschied. Auch treten zwischen zweien in einer Niveaulinie des Strahles liegenden Stellen keine Potentialdifferenzen auf.

Je kleiner der Winkel φ zwischen dem Strahl und der von ihm getroffenen Platte ist, desto grösser ist die elektromotorische Kraft E (z. B. $\varphi = 10$ und 20° , $E = 36,46$ und $13,61^\circ$).

Die elektromotorische Kraft nimmt mit dem Quadrat der Geschwindigkeit v des strömenden Wassers, welche durch Stellung des Hahnes der Leitung regulirt werden kann, zu, wenn die sonstigen Bedingungen die gleichen bleiben, also die Platte durch längeres Ueberströmen bereits völlig auf einen constanten Zustand gebracht ist und der Strahl stets aus derselben Oeffnung ausfliesst. So war z. B. die elektromotorische Kraft E ($D = 1$):

v	3047 mm/Sec.	4247	5079	5730
E beob.	18,07	32,77	45,69	59,62
E ber.	16,98	32,22	46,09	58,64

Bei verschiedenen Substanzen ergaben sich verschiedene elektromotorische Kräfte. So war z. B. für:

	Marmor	Schiefer	Seide	Asbest	Glimmer	Kautschuk
E ($D = 100$)	0	10	14	40	43	46
	Kalkspath	Wachs	Glas	Porcellan	Schwefel	Schellack
E ($D = 100$)	46	65	72	72	72	105

Das Verhalten des Schellacks und Schwefels ist analog dem bei den Diaphragmenströmen, wo für dieselben $E = 140,9$ und $71,5$ ist. Mit der Zeit können diese Werthe Aenderungen erfahren. — Fliesst der Strahl in der Richtung des Hauptschnittes einer Kalkspathplatte oder senkrecht zu demselben, so ist der Unterschied der elektromotorischen Kräfte nur sehr gering.

1184 Da es bei der Elektricitäts-erregung bei dem Vorbeiströmen der Flüssigkeiten an den Glaswänden u. s. f. allein auf die relative Bewegung ankommt, so müssen derartige Erregungen auch bei der Bewegung fester Körper in ruhendem Wasser eintreten.

Dorn¹⁾ füllt eine Röhre von 480 mm Länge und 10,9 mm Durchmesser, an welche in 353 mm Abstand zwei seitliche Ansätze mit Platinelektroden angeschmolzen sind, zu $\frac{1}{4}$ mit durchsichtigen Perlen, zu $\frac{3}{4}$ mit destillirtem Wasser, verbindet die Elektroden mit dem Galvanometer und kehrt die Röhre um, wobei die Perlen vom einen Ende zum anderen fallen. Dann zeigt das Galvanometer Ströme an, welche der Bewegungsrichtung der Perlen entgegengesetzt sind und mit der Zeit abnehmen. Mit Seesand sind sie etwa fünfmal so stark.

Hierbei trennen sich die durch den Contact mit dem Wasser negativ geladenen Perlen mit der unmittelbar anliegenden positiven Wasserschicht von dem übrigen, dicht an jenem ebenfalls noch positiven Wasser; ihre nunmehr überwiegende negative Elektricität bindet die positive des vorliegenden Wassers und macht dessen negative Elektricität frei u. s. f. Die freien Elektricitäten gleichen sich durch das Wasser und das Galvanometer aus.

2. Elektrische Endosmose.

Wie beim Strömen von Flüssigkeiten in engen, schlecht leitenden Röhren elektrische Potentialdifferenzen und galvanische Ströme erzeugt werden können, so können umgekehrt Flüssigkeiten in engen, schlecht leitenden Röhren beim Durchleiten elektrischer Ströme bewegt werden. 1185

Wird eine von einem galvanischen Strom durchströmte Flüssigkeit an irgend einer Stelle durch eine poröse Wand unterbrochen, so bewegt sie sich in den meisten Fällen in der Richtung des positiven Stromes hindurch. Man bezeichnet diese Erscheinung wenig passend mit dem Namen „elektrische Endosmose“, nach E. du Bois-Reymond²⁾ als „kataphorische Wirkung des Stromes“. Sie wurde zuerst im Jahre 1807 von Reuss³⁾ in Moskau entdeckt und mit dem Namen *motus stoechiagogus* belegt, und nachher ohne wesentliche Abänderungen von Porret⁴⁾ wiederholt beobachtet.

Gießt man in ein U-förmiges Rohr, dessen Biegung mit Thon, Watte, feinem Sand erfüllt ist, Wasser und senkt in beide Schenkel Elektroden von Platinblech, die mit den Polen einer starken Säule verbunden sind, so zersetzt sich das Wasser. Zugleich steigt es in dem Schenkel, welcher die negative Elektrode enthält, und sinkt in dem Schenkel mit der positiven Elektrode. — Statt des U-Rohres kann man ein in zwei Hälften zerschnittenes Glas anwenden, welches nach Zwischenlegen einer Blase wieder zusammengekittet ist. — Mit besser leitenden Flüssigkeiten als Wasser, wie z. B. verdünnter Schwefelsäure, zeigt sich das

¹⁾ Dorn, Wied. Ann. 10, 70, 1880. — ²⁾ E. du Bois-Reymond, Berl. Monatsber. 1860, 20. Dec., S. 885. — ³⁾ Reuss, Mém. de la soc. imp. des naturalistes à Moscou 2, 327, 1809. — ⁴⁾ Porret, Thomson's Journ. 1816, Juli; Gilb. Ann. 66, 272.

Phänomen sehr viel schwächer, so dass man es früher nicht beobachten konnte.

- 1186** Enthält die poröse Wand lockere Theile, z. B. Thontheilchen, so werden sie mit dem Wasser in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt.

Fig. 292.

+

Diese Mitführung des Thones ist zuerst von Becquerel¹⁾ beobachtet worden. Er senkte in ein Gefäss voll Wasser, Fig. 292, zwei Glasröhren, welche unten durch Korke mit feinen Oeffnungen geschlossen waren. In beide Röhren wurde fein vertheilter und befeuchteter Thon gethan und die Röhren mit Wasser gefüllt. Wurde mittelst Platinelektroden der Strom durch die Röhren und das Gefäss geleitet, so sank der Thon

von der die positive Elektrode enthaltenden Röhre in das Gefäss nieder. Wurde das Wasser besser leitend gemacht, z. B. durch Zusatz von Säure, so trat diese Erscheinung nicht ein.

Quecksilber zeigt die Fortführung nicht.

Ohne poröses Diaphragma ist es schwieriger, die besprochene Fortführung der Flüssigkeiten hervorzubringen²⁾; auch Stäubchen von Kohle, Schwefel, Magnesia u. s. f., welche man in einer der Elektrolyse unter-

Fig. 293.

worfenen Flüssigkeit suspendirt, bleiben meist ruhig an ihrem Orte und weisen keine Bewegung der Flüssigkeit nach³⁾ (s. w. u.).

1187

Um die Gesetze dieser Erscheinung genauer zu studiren, habe ich⁴⁾ folgenden Apparat, Fig. 293, angewendet.

Auf einen unten geschlossenen, porösen Thoncylinder *a* war oberhalb eine kleine tubulirte Glocke *c* gekittet, in deren Oeffnung ein verticales Rohr *d* mit seitlichem Ausflussrohr eingesetzt war. Im Thon-

cylinder stand ein Cylinder *e* von Kupfer- oder Platinblech. Von diesem ging ein Draht *f* zum negativen Pol einer galvanischen Säule. Der Draht

¹⁾ Becquerel, *Traité d'Electr.* 3, 102, 1835. — ²⁾ Logeman und van Breda, *Archives* 33, 1; *Pogg. Ann.* 100, 149, 1856. — ³⁾ Faraday, *Exp. Res.* 5, §. 547, 1833. — ⁴⁾ G. Wiedemann, *Pogg. Ann.* 87, 321, 1852.

war in ein in den oberen Theil der Glocke luftdicht eingefügtes Glasrohr eingekittet. Ausserhalb war der Thoncyliner von einem zweiten, mit dem positiven Pol verbundenen Blechcylinder i umgeben. Der Apparat stand in einem weiteren Glascylinder h , welcher zugleich mit dem Thoncyliner des Apparates mit Wasser oder mit einer anderen Flüssigkeit gefüllt war. Die Intensität des Stromes wurde an einem Galvanometer gemessen.

Wurde die Säule geschlossen, so stieg die Flüssigkeit im Thoncyliner und floss aus seinem Ausflussrohre in ein untergestelltes, gewogenes Gefäss l .

Bei verschiedenen Versuchen wurde die leitende Oberfläche q des Thoncyliners durch Bestreichen mit Harz verkleinert.

Bezeichnet i die Intensität des Stromes, m die in der Zeit einer Viertelstunde ausgeflossene Flüssigkeitsmenge in Grammen, so ergab sich beispielsweise bei einigen Versuchen:

I. Wasser.

Bei ganzer Oberfläche:

i	144	108	83	60	48	36	29	
m	17,77	13,26	10,59	7,46	5,89	4,47	3,38 g	
$10 m/i$	1,23	1,23	1,27	1,24	1,23	1,24	1,17	Mittel 1,23;

bei einer Oberfläche von

	$\frac{3}{4}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{1}{16}$
$10 m/i$	1,22	1,24	1,10	1,10.

II. Kupfervitriollösung.

Bei ganzer Oberfläche:

i	106	101	93	65	53,5	
m	2,48	2,32	2,11	1,49	1,25 g	
$10^2 m/i$	2,34	2,30	2,26	2,29	2,33	Mittel 230;

bei einer Oberfläche von

	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{12}$
$10^2 m/i$	2,31	2,35	2,28	2,31.

Wurde die Dicke des Thoncyliners durch Abschaben verringert, so änderten sich die Werthe nicht. Es folgt also aus diesen Versuchen:

Die Menge der in gleichen Zeiten durch die Thonwand übergeführten Flüssigkeit ist der Intensität des Stromes direct proportional und unter sonst gleichen Bedingungen von der Oberfläche und Dicke der Thonwand unabhängig.

Man kann die letzten beiden Punkte dieses Gesetzes sehr gut nachweisen, indem man einen Zersetzungsapparat, ähnlich einem von Daniell und Miller (s. Bd. II) benutzten, Fig. 294 (a. f. S.), aus mehreren, beiderseits offenen Glascylindern A, B, C zusammensetzt, welche durch verschieden

dicke und mehr oder weniger weit auf ihrer Oberfläche lackirte Platten von porösem Thon getrennt sind. Füllt man alle Abtheilungen dieses

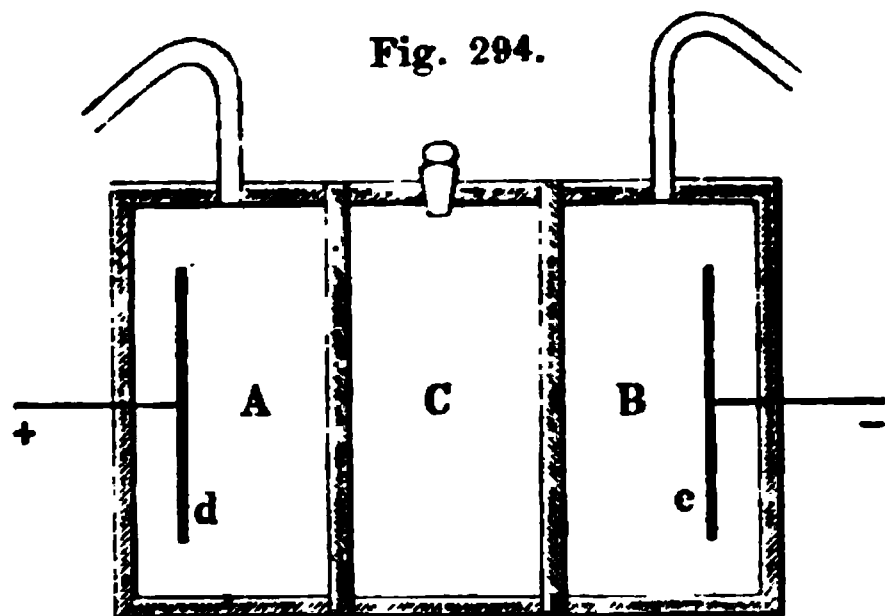


Fig. 294.

Apparates mit Wasser oder Kupfervitriollösung und leitet einen Strom hindurch, so bleibt das Niveau der zwischen zwei beliebigen Thonplatten befindlichen Flüssigkeitsschicht ungeändert, so dass durch die eine nach der positiven Elektrode hin liegende Thonplatte ebenso viel Flüssigkeit in den Zwischenraum zwischen beiden Platten

eingetreten, wie durch die der negativen Elektrode zu liegende Thonplatte ausgetreten ist ¹⁾.

- 1189** Im Vergleich mit der durch den Strom gleichzeitig zersetzten Wassermenge ist die durch denselben Strom durch eine Wand von porösem Thon fortgeführte Menge Wasser sehr bedeutend. Letztere beträgt wohl das 500- bis 600fache der ersteren. — Die geringe Gasentwicklung, welche bei den oben angeführten, mit Wasser angestellten Versuchen im Thoncylinder eintritt, hat daher auf die Resultate keinen wesentlichen Einfluss.

- 1190** Bei Flüssigkeiten von verschiedener Leitfähigkeit ergibt sich kein so einfaches Gesetz, indess ist nach meinen Versuchen bei verschiedenen concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd die Menge der übergeführten Flüssigkeit wenigstens nahezu dem Salzgehalte umgekehrt proportional (s. w. u.).

Einige Versuche von Freund²⁾ über die Ausflussmenge m von Zinkvitriollösungen, von dem Salzgehalt $c = 9,22$ bis $25,72$ g in 100 g der Lösung, während einer Secunde ergeben, wenn k die Leitfähigkeit ($\text{Hg} = 10^8$), f die Fluidität bei 18° , i die Stromintensität in elektromagnetischem Maasse, die Temperatur t $16,74$ bis $18,14^\circ$ ist, Werthe entsprechend der empirischen Formel:

$$\frac{mk}{i} = 48,05 (1 + 0,6186f).$$

- 1191** Fast alle Flüssigkeiten werden durch die porösen Diaphragmen in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt. Nur bei Lösungen von neutralem und saurem chromsaurem Kali hat H. Munck³⁾ eine Fort-

¹⁾ Hittorff, Pogg. Ann. 98, 8, 1856. — ²⁾ Freund, Wied. Ann. 7, 59, 1879. — ³⁾ H. Munck, du Bois und Reichert's Archiv 1873, Heft 3 u. 4; auch ibid. 1866, S. 369.

führung in entgegengesetzter Richtung beobachtet. Gore¹⁾ fand diese Bewegung in der Richtung des negativen Stromes weder bei der erstgenannten Lösung, noch bei Chromsäurelösung, wohl aber bei einer gesättigten alkoholischen Lösung von Brombaryum. Bei einer Cyankaliumlösung war die Bewegung unmerklich. Auch eine Sorte Terpentinöl zeigt nach Quincke diese entgegengesetzte Strömung. In einem Thondiaphragma und in einem Diaphragma von festgestopftem Schwefelpulver ist sie wie gewöhnlich²⁾.

Sind verschiedene concentrirte Lösungen durch ein poröses Diaphragma von einander getrennt, so addirt sich die gewöhnliche Endosmose zur elektrischen.

Von grossem Einfluss auf die Stärke der elektrischen Fortführung 1192 ist die Natur des porösen Diaphragmas. So bestimmte Engelmann³⁾ die Quantitäten der durch verschiedene Membranen mittelst Strömen von gleicher Intensität hindurch geführten Flüssigkeit (0,02- bis 0,5 procen-tiger Lösung von Kochsalz) durch das Vorrücken derselben in einer 0,8 mm weiten, mit der einen Abtheilung des Apparates verbundenen horizontalen Glasröhre. Auch fügte er zwischen zwei die Elektroden enthaltenden, seitlich tubulirten, viereckigen Glasgefässe einen Trog von Hartgummi, in den oben eine mit einer Steigröhre versehene Oeffnung gebohrt war. Der Trog war an den den Tubulis der Glasgefässe entsprechenden Stellen mit verschiedenen Membranen verschlossen. Aus der Hebung oder Senkung des Niveaus der Flüssigkeit in der Steigröhre konnte die verschiedene Schnelligkeit des Wanderns der Flüssigkeit durch beide Membranen beim Hindurchleiten des Stromes beobachtet werden. Die Schliessung desselben geschah nur so kurze Zeit, dass elektrolytische Abscheidungen der Ionen der Lösung keinen Einfluss haben konnten. Schon bei verschiedenen Thonplatten wechseln die unter sonst gleichen Verhältnissen hindurchgeführten Mengen im Verhältniss von etwa 738:107. Schnitte von Kartoffeln, Mohrrüben, Holzplatten, Froschhaut, Schweinsblase, Katzenlunge zeigten eine viel geringere Durchlässigkeit, welche gegen obige Zahlen im Verhältniss von 41 bis 8 sank. Indess ändern sich die organischen Membranen mit der Zeit. Im Allgemeinen wandert durch diejenigen Membranen, welche leichter inhibirt werden, weniger Flüssigkeit.

Ein Maass der fortbewegenden Kraft des Stromes bei diesem Ver- 1193 suche kann man erhalten, indem man durch hydrostatischen Druck ihrer Wirkung das Gleichgewicht hält.

Das auf den Thoncylinder des Apparates aufgesetzte Rohr wurde bei meinen Versuchen oben bei *d* geschlossen, und das an demselben

¹⁾ Gore, Proceed. Roy. Soc. 31, 253, 1880; Beibl. 5. 455. — ²⁾ Quincke, s. §. 1202. — ³⁾ Th. W. Engelmann, Arch. Néerland. 9, 332, 1874.

befestigte Ausflussrohr e mit einem Quecksilbermanometer pm , Fig. 295, verbunden. In dem Apparate befand sich eine Lösung von Kupfer-
vitriol. Bei Anwendung verschiedener Ströme und verschieden grosser

Fig. 295.

Flächen des Thoncyinders stieg das Quecksilber im Manometer verschieden hoch.

Die Druckhöhen, bis zu welchen die Flüssigkeiten durch den galvanischen Strom ansteigen, sind der Intensität des Stromes direct, der freien Oberfläche des Thoncyinders umgekehrt proportional.

Einen Beweis für dieses Gesetz liefert unter Anderen die folgende Tabelle, in der i die Intensität des Stromes, h die entsprechende Höhe des Queck-

silberdruckes in Millimetern bei Anwendung einer Kupfervitriollösung von etwa 19 Proc. Salzgehalt angiebt.

Bei ganzer Oberfläche des Thoncyinders.

i	128	109	97	73	65,3	58,3	45	26,5	13	
h	176,5	147,5	132,5	100,5	89,0	80,5	61,0	37,5	19,5	mm
h/i	1,38	1,35	1,37	1,38	1,36	1,38	1,36	1,41	1,36	Mittel 1,37

Ist o die Grösse der Oberfläche, so ist als Mittel mehrerer Versuche

o	1	0,70	0,40	0,20
h/i	1,37	1,80	3,42	6,00
oh/i	1,37	1,26	1,37	1,20

1194 Um auch den Einfluss der Dicke der Thonwand zu bestimmen, wurde zwischen die auf einander geschliffenen und zwischen zwei Brettern

Fig. 296.

g g_1

zusammengepressten Glasglocken a und a_1 des Apparates, Fig. 296, eine poröse Thonwand gelegt. Die Glasglocken hatten bei c und c_1 Tubuli, in welche mittelst Kautschukstöpseln Kupferdrähte eingesetzt waren, die im Inneren des Apparates Kupferplatten i und i_1 und aussen Klemmschrauben trugen. Auf den Tubulus d_1 wurde eine

— förmige oben geschlossene Röhre aufgesetzt, welche mit dem Manometer verbunden war; der Tubulus d blieb offen ¹⁾).

Der Apparat wurde mit Kupfervitriollösung gefüllt, und die Thonwand allmählich durch Abschaben dünner gemacht. Beim Durchleiten des Stromes ergab sich z. B., wenn d die Dicke der Thonwand ist:

I.	d	4,3	3,8	2,8 mm	II.	d	8	4	1,7—2 mm
	h/i	1,73	1,60	1,21		h/i	3,30	1,62	0,73
	h/id	4,02	4,21	4,32		h/id	0,41	0,40	0,43—0,36

Die Druckhöhe ist also der Dicke der Thonwände direct proportional.

Bei Anwendung verschieden concentrirter Kupfervitriollösungen von 1195 bekanntem specifischen Widerstand r ergab sich:

Gehalt in Proc.	16,25	9,22	6,6	3,4	1,8
r	18,0	27,0	32,5	55,5	100,0
h/t	1,35	1,98	2,44	3,79	6,80
h/ir	7,50	7,33	7,50	6,83	6,80

Die Druckhöhen, bis zu welchen die Lösungen von Kupfer-
vitriol unter sonst gleichen Bedingungen ansteigen, sind
also innerhalb gewisser Grenzen nahezu ihren specifischen
Widerständen direct proportional²⁾.

Mit einem ähnlichen Apparate fand Freund³⁾, wenn p_i , p_a den 1196
Gehalt an wasserfreiem Salz in Grammen in 100 g der Lösungen, k_i , k_a
die entsprechenden Leitfähigkeiten gegen die des Quecksilbers gleich Eins
der Lösungen im Inneren und Aeusseren des Thoncyinders nach dem Ver-
such, t die Temperatur bezeichnet, wobei die Stromintensität i an einer
Tangentenbussole im elektromagnetischen Maasse gemessen wurde:

¹⁾ In der gezeichneten Form dient der Apparat als Voltameter zur Messung
des durch den Strom aus verdünnter Schwefelsäure abgeschiedenen Wasserstoffs
und Sauerstoffs. — ²⁾ Matteucci, Compt. rend. 51, 914, 1860; ähnlich auch
Neyreneuf (Ann. de Chim. et de Phys. [5] 2, 436, 1874) betrachteten die
elektrische Endosmose nur als eine gewöhnliche Endosmose, welche secundär
durch die chemischen Veränderungen der Flüssigkeit beim Hindurchleiten des
Stromes in Folge der Abscheidung von Alkalien, Säuren oder Gasen zu beiden
Seiten des Diaphragmas hervorgerufen wird. Diese Annahme ist unhaltbar,
da die elektrische Endosmose auch eintritt, wenn die Flüssigkeit am Diaphragma
bei der Elektrolyse nicht verändert wird, die Elektroden also von ihm weit
entfernt sind. Auch würde dann bei plötzlicher Umkehrung der Richtung des
galvanischen Stromes nicht plötzlich die Wanderung der Flüssigkeit sich gleich-
falls umkehren. Wenn ferner Matteucci bei grösseren Abständen der Elek-
troden von der porösen Wand eine schwächere Bewegung der Flüssigkeiten
bemerkt hat, so liegt dies nur in der Vermehrung des Widerstandes und
Schwächung der Stromintensität hierdurch. — ³⁾ Freund, Wied. Ann. 7, 51, 1879.

CuSO ₄								
<i>t</i>	<i>pi</i>	<i>pa</i>	10 ⁸ <i>k</i> _i	10 ⁸ <i>k</i> _a	<i>i</i>	<i>h</i>	const. $\frac{hk_i}{i}$	const. $\frac{hk_a}{i}$
20,7	2,57	2,93	112,3	123,6	2,938	77,1	2948	3245
21,8	5,23	5,61	199,2	211,1	4,533	74,7	3281	3478
22,4	8,54	9,33	309,4	333,3	6,531	68,0	3221	3470
20,9	2,79	3,10	119,3	128,8	2,844	75,5	3165	3419
20,0	5,63	6,30	204,8	225,1	3,924	64,8	3382	3716
17,7	8,17	8,75	269,7	287	4,736	55,3	3149	3351
14,1	2,76	2,96	103,0	108,3	2,366	64,2	2797	2941
15,7	2,57	2,94	101,3	111,5	2,742	73,4	2713	2985

Der Quotient $q = hk/i$ ist also bei constanter Temperatur constant; bei abnehmender Temperatur nimmt er nach den letzten drei Versuchen zu nach der Formel $q_t = 2265 (1 + 0,0232 t)$.

ZnSO ₄								
<i>t</i>	<i>pi</i>	<i>pa</i>	10 ⁸ <i>k</i> _i	10 ⁸ <i>k</i> _a	<i>i</i>	<i>h</i>	const. $\frac{hk_i}{i}$	const. $\frac{hk_a}{i}$
15,0	9,50	10,61	276,5	298,4	4,650	48,64	2892	3121
15,6	14,54	15,43	367,3	377,4	6,033	52,30	3184	3272
15,0	19,56	20,31	419,9	426,2	6,417	57,64	3772	3828
15,1	19,64	20,21	420,6	426,0	6,291	58,10	3884	3934
15,8	10,74	10,47	306,5	301,3	5,154	52,22	3327	3053
15,5	5,43	5,81	181,3	190,5	3,563	53,38	2717	2854
15,8	5,38	6,12	181,8	200,7	3,772	54,55	2624	2902
15,8	1,72	1,99	66,5	76,3	1,897	52,94	1856	2129
16,0	13,61	14,78	356,9	374,7	5,710	46,83	2927	3073
16,1	24,45	25,70	447,6	439,6	6,496	59,43	4095	4022
15,9	19,16	20,74	426,1	438,1	6,482	53,96	3547	3647

Bei der Zinkvitriollösung nimmt danach der Quotient q mit wachsender Concentration p zu und zwar nach der Formel:

$$q = 2763,65 (1 + 0,0015062 p + 0,00091098 p^2).$$

Ein Maximum von q zeigt sich aber nicht für die Concentrationen, wo die Leitfähigkeit ein Maximum ist. Bei sehr geringer Concentration nähern sich die Quotienten q für Kupfervitriol und Zinkvitriol einander.

Für verschiedene Temperaturen ist etwa zwischen 15,5 und 23,16°:

$$q_t = 2779,9 (1 + 0,01998 t).$$

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Temp. 20,6—22)

p_u	p_i	p_a	k_u	k_i	k_a	$\frac{h k_u}{i}$	$\frac{h k_i}{i}$	$\frac{h k_a}{i}$
0,806	—	—	68,0	—	—	1756	—	—
1,878	—	—	148,6	—	—	1307	—	—
4,060	3,372	4,367	291,9	247,0	311,9	789,6	668,2	843,8
1,878	1,252	2,124	150,4	102,8	166,6	1112,8	761,9	1234,9
0,806	0,597	0,879	70	53,8	75,7	1415,4	1088,5	1530,7

Die Quotienten q nehmen also mit wachsender Concentration schnell ab nach der Formel:

$$q = 1680,54 (1 - 0,115622 p).$$

 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Temp. 15,8—17,3°)

p_i	p_a	k_i	k_a	$\frac{h k_i}{i}$	$\frac{h k_a}{i}$
0,93	0,98	73,6	76,5	1561	1622
2,02	2,60	154,8	193,5	974	1217
3,62	4,43	256,6	303,7	700	828
2,23	2,42	171,8	178,8	1158	1207
0,84	1,01	70,3	80,3	1204	1384
5,10	5,54	309,7	357,3	617	771

Auch hier zeigt sich eine Abnahme von q mit wachsender Concentration nach der Formel:

$$q = 17002 (1 - 0,115345 p).$$

Eine Wiederholung dieser Versuche mit einem Apparat, bei welchem sich die Concentration der Lösungen an der Thonwand nicht ändern kann, wäre wünschenswerth.

Die Gesetze über die Druckhöhen stimmen vollständig mit denen 1197 über die durch die elektrische Endosmose fortgeführten Flüssigkeitsmengen. Da man eine poröse Wand als ein System von Capillarröhren betrachten kann, so muss, um gleiche Flüssigkeitsmengen hindurch zu führen, der hydrostatische Druck ihrer Oberfläche (der Anzahl der Capillarröhren) umgekehrt, ihrer Dicke (der Länge der Capillarröhren) direct proportional sein. Soll er also der Fortführung der Flüssigkeiten durch die elektrische Endosmose, welche von der Oberfläche und Dicke der Thonwand unabhängig ist, das Gleichgewicht halten, so muss er jenen Bedingungen entsprechen.

Endlich ist der zur Fortführung gleicher Flüssigkeitsmengen durch eine poröse Wand erforderliche hydrostatische Druck ihrer Zähigkeits-constante proportional. Soll also der Druck der Kraft der elektrischen Ueberführung das Gleichgewicht halten, welche dem specifischen Widerstande der Lösungen nahezu entspricht, so müsste der letztere der Zähigkeit der Lösungen ebenfalls annähernd proportional sein. Da dieser Widerstand innerhalb enger Grenzen dem Salzgehalt der Lösungen umgekehrt proportional ist, ebenso wie die Zähigkeit der Lösungen, so stimmt dieser Satz mit dem §. 1190 ausgesprochenen Resultat, dass die Menge der elektrisch übergeführten Flüssigkeitsmengen bei Kupfervitriollösungen innerhalb enger Grenzen dem Salzgehalte umgekehrt proportional ist.

1198 Eine eigenthümliche Wirkung der elektrischen Endosmose ist von Kühne¹⁾ und E. du Bois-Reymond²⁾ beobachtet worden:

Bringt man zwischen die Platinelektroden einer starken Grove'schen Säule einen Muskel, so contrahirt er sich zuerst, sodann zeigt er wellenartige, schnell gegen die negative Elektrode fortschreitende Verdickungen und endlich an letzterer eine andauernde Anschwellung, welche beim Oeffnen des Stromes von derselben zurückweicht und bei Umkehrung des Stromes sich zur entgegengesetzten Elektrode bewegt. Diese Erscheinung ist durch die Fortführung der Flüssigkeit im Muskel in der Richtung des positiven Stromes bedingt. Zugleich treten dann noch Veränderungen der Muskelsubstanz an den Elektroden durch die elektrolytischen Processe ein.

In ähnlicher Weise hat E. du Bois-Reymond an einem zwischen die Elektroden gebrachten Eiweisscylinder eine Anschwellung an der negativen und eine Zusammenschnürung an der positiven Elektrode beobachtet, so dass der Cylinder in gewissen Fällen die Gestalt eines abgestumpften, an der kleineren Grundfläche wie eine Rakete gewürgten Kegels annimmt. Auch wenn der Cylinder zwischen Papierbäuschchen als Elektroden liegt, die mit Flüssigkeiten getränkt sind; welche den Strom besser leiten als die Flüssigkeit im Eiweiss, zeigt sich die analoge Erscheinung.

In mit Wasser befeuchteten, zwischen die Elektroden gebrachten Thonmassen findet ebenfalls diese Wanderung zur negativen Elektrode statt. Der Thon wird dadurch an der positiven Elektrode trockener und der Widerstand steigt³⁾. (Vergl. hierüber das Capitel „Secundärer Widerstand“.)

¹⁾ Kühne, Reichert u. E. du Bois-Reymond, Archiv 1860, S. 542. —

²⁾ E. du Bois-Reymond, Monatsber. d. Berl. Akad. 1860, 20. Dec., S. 885.

³⁾ Auf der elektrischen Endosmose kann vielleicht folgende Erscheinung beruhen. Fox (Pogg. Ann. 47, 604, 1839) theilte eine Schüssel durch eine mit verdünnter Schwefelsäure geknetete Thonmasse in zwei Abtheilungen. In die eine Abtheilung wurde verdünnte Schwefelsäure, in die andere Kupfervitriollösung gegossen und in die erstere an den Thon anliegend eine Zinkplatte,

Kann man die eine poröse Wand als ein System sehr enger Capillar- 1199
röhren ansehen, so muss die Bewegung der Flüssigkeiten durch den
Strom bei hinlänglichen Potentialdifferenzen auch in weiteren Röhren
hervorgerufen werden können. So hatte schon Armstrong ¹⁾ die
Bildung eines continuirlichen Wasserstromes ohne poröse Wand unter
Einfluss des Stromes einer Dampfelektrisirmaschine wahrgenommen.

Er verband zwei mit Wasser gefüllte, in einem Abstände von 10 mm
von einander aufgestellte Spitzgläser durch einen feuchten Seidenfaden.
Bei Verbindung des einen Glases mit dem negativ-elektrischen Kessel,
des anderen mit der Erde, strömte zuerst das Wasser über den Faden
hinweg in Gestalt einer Wassersäule in der Richtung des positiven
Stromes, während bald der Seidenfaden in das mit der Erde verbundene
Glas, also in entgegengesetzter Richtung hinübergezogen wurde. Dann
blieb das Wasser einige Secunden, bei anderen Versuchen sogar einige
Minuten in Gestalt eines Bogens zwischen beiden Gläsern ausgestreckt.
In dieser Zeit konnte indess keine Volumänderung der Flüssigkeit in
den Gläsern wahrgenommen werden. Wurden Staubtheilchen auf die
Oberfläche des Wassers gestreut, so zeigten sie einen doppelten Strom in
demselben an, einen äusseren vom positiven zum negativen Glase und
einen inneren in umgekehrter Richtung.

Quincke ²⁾ hat gezeigt, dass auch bei Anwendung schwächerer Ströme 1200
von Reibungselektricität, sowie bei Anwendung von galvanischen Säulen
von sehr grosser elektromotorischer Kraft in Capillarröhren die Ueber-
führung nach denselben Gesetzen erfolgt, wie in den porösen Wänden.
Ein Glasrohr *CD* (Fig. 297, a. f. S.), aus sehr gut isolirendem Glase, in
welches bei P_1, P_2, P_3 Platindrähte eingeschmolzen waren und das in eine
Glaskugel *NAB* eingesetzt war, wurde sehr sorgfältig vor jedem Versuch
durch Einsenken in concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure und
Hindurchsaugen von heissem, destillirtem Wasser gereinigt, unter destil-
lirtem Wasser aufbewahrt und vor jedem Versuch durch Hindurchsaugen
von frischem Wasser von etwas aufgelöster Glasmasse befreit. — Stellt
man das Rohr schwach geneigt auf, drückt vermittelst Einblasen in den
an dem Behälter *NAB* angesetzten Kautschukschlauch das in letzterem
befindliche Wasser in das Rohr *CD* hinein, bis es ein constantes Niveau
angenommen hat, und verbindet zwei der Platindrähte *P*, sei es mit den
Belegungen einer geladenen Leydener Flasche, sei es mit dem Conductor

in die andere ebenso ein Stück Kupferkies gestellt. Wurde die Zinkplatte mit
dem Kupferkies durch einen Draht verbunden, so zeigte der Thon nach vier
Wochen ein schieferiges Gefüge, mit einem auf der Stromesrichtung senk-
rechten Blätterdurchgang. Bei Anwendung von Eisen- und Kupfervitriol waren
die Spalten im Thon von Eisen- und Kupferoxyd erfüllt. Diese Erscheinung
kann rein secundär durch das Trocknen des Thones bei der Fortführung der
Flüssigkeit, oder auch durch die Ablagerung der Oxyde bedingt sein.

¹⁾ Armstrong, Phil. Mag. [3] 23, 199, 1843; Pogg. Ann. 60, 355. —
²⁾ Quincke, Pogg. Ann. 113, 513, 1861.

und dem Reibzeug einer in Thätigkeit befindlichen Elektrisirmaschine, so bewegt sich das Wasser im Sinne des positiv-elektrischen Stromes im Rohre, und man kann sein Ansteigen oder Sinken durch ein Mikroskop oder die Theilung bei *D* beobachten.

Bei Anwendung einer Leydener Batterie war die Steighöhe des Wassers proportional der (durch eine Lane'sche Maassflasche gemessenen) Elektricitätsmenge in der Batterie, die Dauer des Ansteigens unabhängig von derselben. Ferner ist die Steighöhe unabhängig von der Oberfläche der Batterie; die Dauer des Ansteigens nimmt mit derselben ab. Die Steighöhe ist auch proportional der Länge der von der Elektricität durchströmten Flüssigkeitsstrecke. — Wird der Querschnitt des Rohres zwischen den Elektroden durch Einschieben eines Glasstäbchens vermindert, so wächst dabei unter sonst gleichen

Umständen die Steighöhe sehr stark. Als sich z. B. die Querschnitte des Rohres mit und ohne Glasstab wie 1:2,765 verhielten, standen die Steighöhen im Verhältniss von 16,17:1. Diese Zunahme scheint von der Quantität und Dichtigkeit der durch das Rohr fliessenden Elektricität unabhängig zu sein. — Man muss hierbei vermeiden, dass an dem freien Ende der Flüssigkeit gleichfalls der Querschnitt des Rohres verändert wird, da sonst der die Flüssigkeit begrenzende Meniscus und so auch der mechanische Widerstand gegen die Bewegung sich ändert.

Bei gleichem Querschnitt (bei einem leeren Rohre und einem weiteren Rohre mit eingelegtem Glasstabe) nimmt die Ueberführung mit wachsender Oberfläche der Röhrenwand sehr bedeutend zu. — Mit wachsendem Widerstande des Schliessungsbogens der Batterie (bei Einschaltung von Wassersäulen), also mit wachsender Entladungszeit, nimmt die Steighöhe hauptsächlich bei grösseren Widerständen, und namentlich auch die Schnelligkeit des Ansteigens ab. — Da nun mit Verlängerung und Verengung des Rohres zugleich die Entladungszeit zunimmt, so kann hierdurch die Steighöhe nicht

beliebig vergrößert werden. — Reiner und wasserhaltiger Alkohol zeigen dieselben Gesetze des Ansteigens, steigen aber stärker an als Wasser, dagegen nimmt bei Zusatz von Säuren und Kochsalz zum Wasser die Leitfähigkeit desselben zu und zugleich die Steighöhe ab.

Ähnliche Resultate wurden erhalten, als durch den Apparat der 1201 Strom von 40 oder 80 zur Säule verbundenen Grove'schen Elementen geleitet wurde. Die Steighöhe ergab sich unter sonst'gleichen Verhältnissen proportional der Stromintensität und bei verschiedener Länge der Flüssigkeitsstrecke proportional der elektromotorischen Kraft der Kette. — Dieses Resultat fand Tereschin¹⁾ auch bei Methyl- und Aethylalkohol. — Bei Röhren von verschiedenem Durchmesser (0,376 bis 1,99 mm) war bei gleicher elektromotorischer Kraft die Steighöhe nahezu umgekehrt proportional dem Quadrat des Röhrendurchmessers. — Wird aber der Querschnitt der Röhren durch Einlegen von Glasstäben verändert, so wächst wiederum, wie oben, bei gleichem Querschnitte die Steighöhe mit der Zunahme der inneren Röhrenoberfläche.

Wurde die Glasröhre, in welcher der Strom durch die Flüssigkeit circulierte, innen mit sehr verdünnter Schellacklösung benetzt, getrocknet und an das Ende des Rohres mittelst eines Korkes ein nicht verändertes Glasrohr gesetzt, in welchem sich das Ende des in der Röhre befindlichen Wasserfadens bewegte, so war die Ueberführung des Wassers bedeutender, als ohne Schellacküberzug. Wurde die Röhre mit einem lockeren Silberüberzug versehen, so fand die Fortführung langsamer statt. — Ähnliche Beobachtungen kann man anstellen, wenn man den Thoncylinder des §. 1187 beschriebenen Apparates mit ätherischer Aethylenplatinchlorürlösung tränkt und glüht.

Bei Auflösung geringer Mengen von schlecht leitenden Stoffen, z. B. vom Glase der Röhren im Wasser, ändert sich die Steighöhe kaum; während bei Zusatz gut leitender Körper, z. B. von 0,1 Proc. Kochsalz oder 0,04 Proc. Schwefelsäure, zum Wasser das Ansteigen nicht mehr wahrzunehmen ist.

Die bisher aufgestellten Gesetze entsprechen völlig den von mir gefundenen, wenn man den Widerstand w der Flüssigkeitssäule im Glasrohr gegen den übrigen Widerstand der Schliessung als sehr bedeutend ansieht. Ist dann E die elektromotorische Kraft der Säule, so ist die Stromintensität $I = E/w$, und die Höhe des Ansteigens nach meinen Versuchen $h = \text{const } I \cdot w = \text{const } E$; sie ist also unabhängig von der Länge und dem Widerstande der Flüssigkeit und nur der elektromotorischen Kraft proportional. — Die Ueberführung der Flüssigkeiten, sowohl durch poröse Thonwände wie in Röhren, gelingt auch durch den Strom des Ruhmkorff'schen Inductionsapparates.

¹⁾ Tereschin, Wied. Ann. 32, 333, 1887.

- 1202** Während die bisher genannten Flüssigkeiten eine Bewegung in der Richtung des positiven Stromes zeigen, hat Quincke bei einer gewissen Sorte von reinem absolutem Alkohol unter Anwendung constanter galvanischer Ströme eine Ueberführung im entgegengesetzten Sinne beobachtet. Die Gesetze der Ueberführung durch poröse Wände, sowie durch Glasröhren vermittelt des Entladungsstromes der Leydener Batterie stimmen im Uebrigen mit den Gesetzen der normal gerichteten Fortführung von Wasser u. s. f. vollkommen überein. Durch Zusatz von Wasser änderte sich das Verhalten des Alkohols in das normale um. Freilich nur unter Anwendung von Reibungselektricität fließt auch Terpentinöl und reine alkoholische Lösung desselben in einer innen mit Schellack bekleideten oder einer reinen Glasröhre in der Richtung des negativen Stromes; ist die Glasröhre mit Schwefel bekleidet, so wandert das Oel in der des positiven. In einem Ueberführungsapparat mit Thoncyylinder (§. 1187) wird gleichfalls das Terpentinöl bei Verbindung der Platinelektroden mit den Belegungen einer Batterie im Sinne des negativen Stromes fortgeführt, und zwar ist die übergeführte Flüssigkeitsmenge proportional der in der Batterie angehäuften Elektricitätsmenge. — Wird dagegen die Glasröhre des Ueberführungsapparates (Fig. 296) durch ein Schwefeldiaphragma unterbrochen, bestehend aus einem mit Schwefelpulver fest vollgestopften und beiderseits mit Seidenzeug geschlossenen Glasrohr von 30 mm Länge und 3,5 mm Durchmesser, so wandert in diesem das Terpentinöl im Sinne des positiven Stromes der Leydener Batterie.

In offenen Glasröhren zeigt Schwefelkohlenstoff durch den Strom der Leydener Flasche meist die normale Ueberführung; nur bei einer Glasorte die anomale. Bei Thondiaphragmen zeigt er keine Ueberführung. Ebensowenig war dieselbe überhaupt bei Steinöl, Aether, Knochenöl wahrzunehmen.

- 1203** Zuweilen werden die Flüssigkeiten durch den Strom schon auf befeuchteten Glaswänden fortgeführt ¹⁾.

Füllt man z. B. die Schenkel eines Ω -Rohres, in welche von unten Platindrähte eingeschmolzen sind, durch ein oben an der Biegung angesetztes Rohr gleich hoch mit Wasser und leitet durch die Elektroden den Strom einer Holtz'schen Maschine, so wandert das Wasser über die feuchte Oberfläche hinweg von der positiven zur negativen Elektrode. Die übergeführte Menge ist proportional der Zeit und der Drehungsgeschwindigkeit der Maschine. Sie ist unverändert, wenn die eine Elektrode derselben ebenso wie die entsprechende Elektrode des Rohres abgeleitet wird.

¹⁾ Roiti, Bullet. del Giorn. di Sc. Nat. ed Econom. di Palermo, Nr. 14, 10. Juli 1879; ähnlich Gernez, Compt. rend. 89, 303, 348, 1879; Beibl. 4, 58 und 68.

Alkohol wandert wie Wasser. Terpentinöl als schlechter Leiter und die sehr gut leitende Lösung von zweifach chromsaurem Kali zeigen die Erscheinung nicht.

An die Erscheinungen der elektrischen Ueberführung der Flüssigkeiten knüpft sich ein anderes Phänomen an; die Bewegung von Theilchen, welche in den Flüssigkeiten vertheilt sind. 1204

Schon Reuss ¹⁾ setzte in ein horizontales Prisma von feuchtem Thon zwei verticale, mit Wasser gefüllte Glasröhren ein und bedeckte ihren Boden mit gewaschenem Sande. Beim Einsenken der Leitungsdrähte einer 74 paarigen Volta'schen Säule in die Glasröhren trübte sich das Wasser des die positive Elektrode enthaltenden Glases durch Thontheilchen und der Thon bedeckte den Sand daselbst einige Linien hoch. Dagegen wurde das Wasser zu der die negative Elektrode enthaltenden Röhre übergeführt; es blieb daselbst aber klar. Im Wasser selbst beobachtete Reuss eine Bewegung suspendirter fester Theile in der Richtung des negativen Stromes.

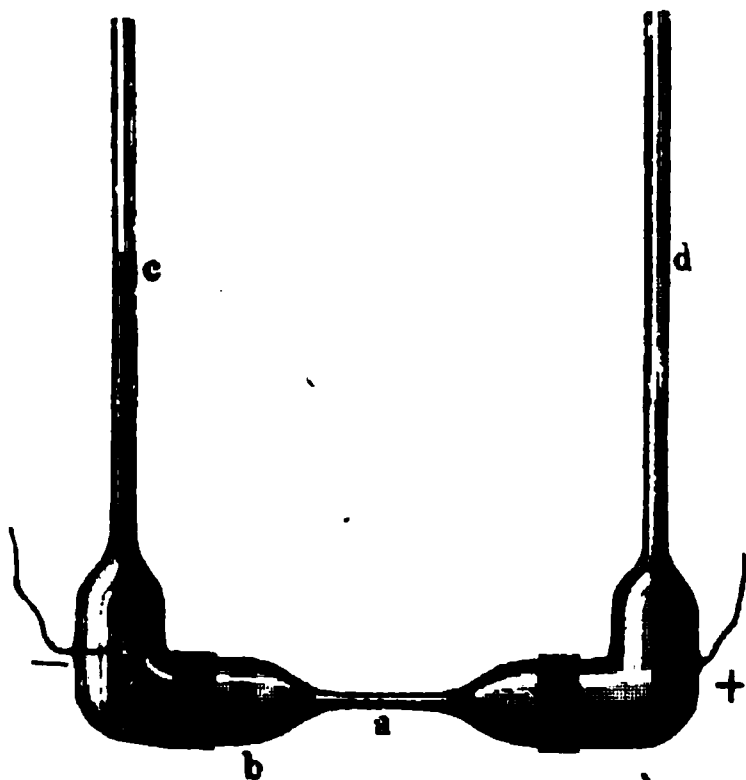
Auch Faraday ²⁾ beobachtete eine hin- und hergehende Bewegung von suspendirten Fasern in Wasser, welches zwischen zwei nahe an einander befindlichen Platindrähten in einer verschlossenen Glasröhre dem Einfluss eines Stromes ausgesetzt war. Durch den Druck in der Röhre war die Gasentwicklung und die dadurch etwa bewirkte Strömung des Wassers fast ganz aufgehoben. Faraday schiebt diese Erscheinung auf die abwechselnden Anziehungen und Abstossungen der Fasern durch die Elektroden. Auch der oben (§. 1199) angeführte Versuch von Armstrong gehört hierher.

Später fand Heidenhain, als er den Strom einer Säule von 1205 16 Grove'schen Elementen durch ein Blattstück der Vallisneria der Länge nach hindurchgehen liess, bei 300maliger Vergrößerung unter dem Mikroskop eine Anhäufung der die Zellen erfüllenden Chlorophyllkugeln an der der positiven Elektrode zugewandten Seite der Zellen, namentlich auch, als nach einiger Zeit das Leben derselben ertödtet war. E. du Bois-Reymond ³⁾ hat diese Bewegung sehr deutlich an den Stärkekörnchen der Kartoffelzellen wahrgenommen. Jürgensen ⁴⁾ wies sodann die Bewegung der in Flüssigkeiten suspendirten Theilchen nach, indem er auf einer Glasplatte zwischen zwei Keilen von Hollundermark die zu untersuchende Flüssigkeit unter das Mikroskop brachte, welche jene Keile gleichfalls erfüllte, in der Flüssigkeit (Wasser) kleine Theilchen (Carmin u. s. f.) suspendirte und die Elektroden der Säule in die Keile

¹⁾ Reuss, Mém. de la soc. imp. des natural à Moscou 2, 332, 1809; vergl. auch Becquerel, l. c. §. 1186. — ²⁾ Faraday, Exp. Res. Ser. XIII, §. 1568, 1605, 1838. — ³⁾ E. du Bois-Reymond, Monatsber. der Berl. Akad. 20. Dec. 1860, S. 895. — ⁴⁾ Heidenhain und Jürgensen, Reichert und du Bois-Reymond's Archiv 1860, S. 673.

einsenkte. — Auch mittelst des folgenden, einem Apparate von Jürgensen nachgebildeten Apparates kann man diese Bewegung zugleich mit der

Fig. 298.



Ueberführung der Flüssigkeiten zeigen. Ein Glasrohr, Fig. 298, ist bei *a* enger ausgezogen und in dasselbe bei *b* ein Pfropf von Gyps oder Thon eingesetzt. Das Rohr wird mit zwei verticalen Röhren *c* und *d* verbunden, in welche die Elektroden (Platin- oder Kupferdrähte) eingesenkt sind, und das Rohr mit Wasser erfüllt, in welchem Stärketheilchen suspendirt sind. Beim Durchleiten des Stromes steigt das Wasser in dem die negative Elektrode enthaltenden Schenkel, während man unter dem Mikroskop in dem engeren Theile des Rohres eine

Bewegung der Stärketheilchen in der Richtung des negativen elektrischen Stromes beobachtet. Vermehrung der Leitfähigkeit des Wassers durch Zusatz von Salzen oder Säuren vermindert und hemmt endlich ganz die Bewegung desselben und der suspendirten Theilchen.

- 1206 Quincke (l. c.) dagegen hat eine doppelte Bewegung der suspendirten Theilchen beobachtet. In die Flüssigkeit im Gefässe des Apparates Fig. 297 wurden einige Stärkekörnchen gebracht und dieselben durch Durchblasen von Luft durch das Glasrohr (von etwa 0,4 mm Durchmesser) aufgerührt. Nachdem die Flüssigkeit das Rohr ganz erfüllt hatte, wurde es an seinem Ende durch Wachs geschlossen, und durch Verbindung der eingeschmolzenen Platindrähte mit Conductor und Reibzeug einer Elektrisirmaschine ein Strom durch das Wasser hindurch geleitet. Durch ein Mikroskop mit 30facher Vergrößerung wurde bei langsamem Drehen der Scheibe der Maschine eine Bewegung der Stärkekörnchen an der Röhrenwand im Sinne des positiven, in der Mitte der Röhre im Sinne des negativen elektrischen Stromes beobachtet. Bei schnellerem Drehen, also stärkerer Intensität des elektrischen Stromes, bewegten sich die mittleren Theile schneller in letzterem Sinne, und mit ihnen bewegten sich im gleichen Sinne auch die grösseren Theilchen an der Wand, während die kleineren noch in der Richtung des positiven Stromes fortschritten. Endlich bei noch schnellerem Drehen wanderten alle Stärketheilchen im Sinne des negativen elektrischen Stromes fort. Analog wirken auch (durch Unterbrechung der Schliessung durch eine Luftschicht) einseitig gerichtete Inductionsströme und constante galvanische Ströme. Beim Durchleiten der Batterieentladung durch die Röhre schreiten die Stärketheilchen erst ein wenig im Sinne des positiven

Stromes fort, kehren dann plötzlich um und fließen schnell in der entgegengesetzten Richtung weiter.

Bei weiteren Röhren sind stärkere Stromintensitäten erforderlich, um alle Theilchen in demselben Sinne fortzutreiben; bei engeren Röhren tritt dies schon bei sehr schwachen Strömen ein.

Aehnliche Versuche stellte Quincke auch mit dem Apparate von Jürgensen an, nur dass die poröse Thonwand entfernt war.

Gerade wie Stärke verhalten sich andere in Wasser suspendirte 1207
Pulver, Platinmohr, fein zertheiltes Gold, Kupfer, Eisen, Graphit, Quarz, Feldspath, Braunstein, Schwefel, Schellack, Seide, Baumwolle, Lycopodium, Papier u. s. f., durch Schütteln fein vertheiltes Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff, Gasbläschen von Sauerstoff, Wasserstoff, Luft, Aethylen, Kohlensäure. Diese Gase waren in ganz enge röhrenförmige Glasfäden eingefüllt, welche beiderseits zugeschmolzen wurden und deren eines Ende unter dem Wasser in dem Untersuchungsrohr abgebrochen wurde. Durch Erwärmen konnten aus ihnen einzelne Gasblasen in den Untersuchungsapparat eingebracht werden.

In Terpentinöl bewegt sich Schwefel wie im Wasser im Sinne des negativen Stromes, alle anderen untersuchten Stoffe (dieselben wie beim Wasser) bewegen sich dagegen im Sinne des positiven Stromes. Terpentinöltröpfchen, Gasbläschen u. s. f. in gewöhnlichem Alkohol bewegen sich im Sinne des negativen Stromes, in dem Alkohol indess, welcher durch den Strom in einer Glasröhre zur positiven Elektrode geführt wird, im Sinne des positiven Stromes. Dagegen werden Quarztheilchen oder Luftbläschen in Schwefelkohlenstoff im Sinne des positiven Stromes in der Mitte und an der Wand in einer Glasröhre fortgeführt, in welcher sich der Schwefelkohlenstoff selbst in derselben Richtung fortbewegt.

Die quantitativen Gesetze dieser Ueberführung wurden an dem 1208
Apparat Fig. 297 studirt, dessen Rohr zwischen den Platinelektroden einen Durchmesser von 1,89 mm hatte. Derselbe wurde mit Wasser gefüllt, das Rohr fast horizontal gestellt und unter gleichzeitiger Ablesung eines Chronometers die Fortschiebung eines Lycopodiumkügelchens mittelst eines mit Ocularmikrometer versehenen Mikroskopes abgelesen. Die Intensität des angewandten constanten Stromes wurde an einem Galvanometer mit astatischer Nadel mittelst Spiegelablestung bestimmt. Die Geschwindigkeit des Theilchens ergab sich proportional der Stromintensität, unabhängig von der Entfernung desselben von den Elektroden und von der elektromotorischen Kraft der angewandten Säule.

Bei Anstellung dieser Versuche mit einer Leydener Batterie war der von den Theilchen bei der Entladung zurückgelegte Weg proportional der durch die Flüssigkeitssäule strömenden Elektrizitätsmenge, unabhängig von der Länge der Flüssigkeitssäule und der Oberfläche der Batterie. Auch änderte

sich derselbe wenig, wenn durch Einschaltung einer mit Alkohol gefüllten Röhre die Entladungszeit der Batterie verlängert wurde. Das Theilchen legte im ersten Falle seinen Weg in weniger als einer halben Secunde zurück, im letzteren in längerer Zeit.

An engeren Stellen der Röhren werden die Theilchen schneller fortgeführt, so dass ihre Geschwindigkeit mit der Stromesdichtigkeit zunimmt, weshalb auch bei den Versuchen von Reuss die Bewegung der Thontheilchen sich nur in der Lage Sand in den Röhren seines Apparates, nicht aber in dem darüber stehenden Wasser zeigte. Die bei geringen Stromintensitäten an den Wänden der Röhren in entgegengesetzter Richtung wie in ihrer Mitte fortgehenden Theilchen besitzen gleichfalls der Intensität proportionale, nur etwas geringere Geschwindigkeiten wie letztere.

Es scheint hiernach das Wasser an der Röhrenwand in der Richtung der positiven Elektrizität fortgeführt zu werden und sodann durch die Mitte der Röhre zurückzuströmen; die in demselben suspendirten Theilchen (Stärke) scheinen aber überall einen Antrieb in der Richtung des negativen Stromes der Elektrizität zu erhalten. Bei schwachen Strömen reisst das Wasser die in entgegengesetztem Sinne angetriebenen Theilchen an den Wänden des Rohres mit sich fort; in der Mitte desselben ist die Bewegung des Wassers der der Theilchen gleich gerichtet und beide addiren sich. So zeigt sich ein Doppelstrom der Theilchen. Bei stärkeren Strömen wächst in Folge der Reibung an den Wänden die Geschwindigkeit des Wassers nicht verhältnissmässig, wohl aber die der suspendirten Theilchen, so dass sie sich daselbst schneller im Sinne des negativen Stromes bewegen, als das Wasser im entgegengesetzten Sinne. Die Bewegungsrichtung der Theilchen ist deshalb an allen Stellen der Röhre die gleiche, im Sinne des negativen Stromes, nur ist sie an den Wänden langsamer. Da grössere Theilchen im Verhältniss zu ihrer Masse eine kleinere Reibung am Wasser besitzen als kleinere, so schreiten bei gewissen Stromintensitäten erstere schon gegen die Richtung des Wasserstromes vor, während letztere noch von demselben mitgerissen werden. — Bei Anwendung von verschiedenen fein vertheilten Substanzen in Terpentinöl ist Alles ungeändert bis auf die Bewegungsrichtungen.

- 1209 Wechselt die Richtung der Ströme, welche durch die Flüssigkeit geleitet werden, sehr schnell, so wird dadurch die Fortbewegung der Theilchen gehindert. Sie ordnen sich dann in Folge ihrer dielektrischen Ladung in bestimmte Curven, welche die Pole mit einander verbinden. Sind die Theilchen nach einer Richtung verlängert, so fällt diese in die Richtung der Curve. Man kann den Versuch nach Weyl ¹⁾ anstellen, indem man auf die schmalen Seiten einer rechteckigen Glasplatte von 145 mm Länge und 40 mm Breite mit Schellacklösung zwei gleich-

¹⁾ Weyl, du Bois und Reichert's Archiv 1876, S. 713.

schenklige Dreiecke von Stanniol klebt und bis auf ihre in der Mitte der Platte um 2 mm von einander abstehenden Spitzen mit Schellack lackirt. Zwischen den Spitzen werden verschiedene aus Pflanzen extrahirte Krystalloide, z. B. das aus Paranüssen durch Aether extrahirte weisse Krystallpulver, in destillirtem oder alkoholhaltigem Wasser suspendirt, mit einem Deckglas bedeckt und mit dem Mikroskop beobachtet, während zugleich die Spitzen mit der Inductionsrolle eines du Bois'schen Schlittenapparates verbunden sind. Aehnlich wie diese Pulver ordnen sich fein zerriebenes Kupferoxyd, Chromoxyd, Schwefeleisen, Zinnober, Smalte, Glas (sehr geeignet), Flussspath, schwarze Tusche, Carmin, Kohle, Bläschen von Sauerstoff und Wasserstoff, welche durch den Strom an den Stanniolspitzen entwickelt waren, längere Zeit mit Wasser gekochtes Lycopodium.

Senkt man nach Reitlinger und Kraus ¹⁾ zwei mit den Conductoren 1210 einer Elektrisirmaschine verbundene Kugeln in Terpentinöl, in welchem Kork- und Schwefeltheilchen suspendirt sind, so geht der Kork zur negativen, der Schwefel zur positiven Kugel. Wird das Terpentinöl durch ein Papierdiaphragma zwischen den Kugeln getheilt, so bedeckt es sich entsprechend an der der positiven Kugel zugekehrten Seite mit Kork, an der anderen mit Schwefel.

Ganz ähnliche Versuche hat später Holtz ²⁾ angestellt.

Senkt man den einen oder anderen Pol einer Elektrisirmaschine in Schwefeläther ein, in dem Lycopodium suspendirt ist, so hängt es sich in einem dicken Wulst an den negativen Pol. Schwefel, Zinnober, Schwefelantimon umgeben in gleicher Weise den positiven Pol.

Kittet man in den Boden eines Glases zwei mit den Polen der Elektrisirmaschine verbundene Spitzen, bedeckt den Boden mit fein gepulvertem Braunstein, Schmirgel, Eisenoxyd und mit Petroleum, Terpentinöl, Benzin oder Schwefeläther, so ordnen sich die Pulver in feinen Curven an; namentlich auch reducirtes Eisen. Zinnober in Aether geht mehr in wolkenartigen Bildungen an den positiven Pol. Zucker und Kleie bilden zusammenhängende leitende Fäden zwischen beiden Elektroden. Dabei oscilliren die Theilchen in jeder einzelnen Linie zwischen den Polen und die Linien selbst verschieben sich zur Seite, wodurch eine rotirende Bewegung erzeugt wird, namentlich bei Zinnober oder Schwefelantimon, welche keine zusammenhängenden Linien bilden. Wenn man die eine Elektrode ringförmig wählt und die andere in ihr Centrum stellt, ähneln die Figuren den Lichtenberg'schen. Ueber Spitzenelektroden hebt sich die Flüssigkeit, namentlich über der negativen. In sehr gut leitenden Flüssigkeiten zeigt sich die Erscheinung nicht.

¹⁾ Reitlinger und Kraus, Wien. Ber. [2] 46, 376, 1863. — ²⁾ Holtz, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 7, 490, 1876; auch Mitth. des naturw. Vereins für Neuvorpommern 1880, S. 57; Beibl. 5, 316.

- 1211 Mit diesen Erfahrungen dürfte auch folgender Versuch zusammenhängen.

Zwischen zwei conaxialen Platinringen von etwa 33 mm Durchmesser, welche sich in Glaskästen befanden, wurden 30 bis 40 mm lange Cylinder von Seifenwasser oder von der Plateau'schen Mischung, Seifenwasser mit Glycerin, mit Zusatz von etwas Salpeter hergestellt, um die Leitfähigkeit zu verbessern. Sich selbst überlassen, werden die Wände der Cylinder oben dünner, und es erscheint daselbst ein allmählich nach unten sich ausbreitender schwarzer Ring. Wird durch einen solchen Cylinder ein Strom von neun Leclanché-Elementen in der Richtung von oben nach unten hindurchgeleitet, so beschleunigt er die Bildung des schwarzen Ringes oben; die Stromintensität nimmt ab; wird er von unten nach oben geleitet, so verzögert er die Bildung, die Stromintensität nimmt zu, der schwarze Ring, welcher oben entstanden ist, verschwindet. Störungen bei dem ersten Versuch verursacht die Mitführung von Flüssigkeitsmassen, welche an dem oberen Ringe selbst angehäuft sind¹⁾. Hier dürfte sich das Wasser gegen die in demselben suspendirten Theilchen in der Richtung des Stromes verschieben.

- 1212 Die Ursache der Strömungsströme haben wir §. 1163 in der beim Contact der festen Wände und Flüssigkeiten entstehenden Potentialdifferenz zwischen beiden gesucht und so also die Strömungsströme, wie bereits Zöllner²⁾, mit den Reibungsströmen der Elektrisirmaschine parallelisirt.

Selbst wenn die die festen Wände unmittelbar berührende Flüssigkeitsschicht an denselben haftet, also nur die folgenden Schichten mechanisch oder elektrisch bewegt werden, kann einmal zwischen diesen und der unbeweglichen Schicht wegen ihrer verschiedenen Zusammensetzung eine elektrische Differenz auftreten, sodann aber kann sich auch die in der Flüssigkeit an der Contactstelle mit der Wand erregte Elektrizität mit abnehmender Dichtigkeit bis in die bewegten Flüssigkeitsschichten hinein erstrecken und von letzteren mitgenommen werden.

Auf dieselbe Ursache lassen sich, nach Quincke³⁾, die Erscheinungen der Fortführung der Flüssigkeiten und der in ihnen suspendirten Pulver zurückführen.

Wenn sich beim Durchleiten eines Stromes die freien Elektricitäten nach den bekannten Gesetzen der Gefälle über die Oberfläche verbreiten, kann sich die geladene Flüssigkeitsschicht je nach ihrer Elektricität gegen den positiven oder negativen Pol hin verschieben. Ist das Potential auf die Einheit der Elektricitätsmenge an den einzelnen Stellen des Rohres V , fällt seine Längsdimension in die Axe x , so ist die Kraft, mit welcher die durch den Contact mit der Röhrenwand mit der Elektricitäts-

¹⁾ Reinold und Rücker, Phil. Mag. [5] 19, 94, 1885; Beibl. 9, 530. —

²⁾ Zöllner, Pogg. Ann. 158, 539, 1876. — ³⁾ Quincke, Pogg. Ann. 113, 583, 1861.

menge ε geladenen Flüssigkeitstheilchen fortgeführt werden, gleich $K = C \varepsilon dV/dx$, wo C eine Constante ist. Ist k die specifische Leitfähigkeit, q der Querschnitt des Rohres, I die Stromintensität, so ist auch $dV/dx = I/kq$, also die Kraft

$$K = C \cdot \varepsilon \frac{I}{kq}.$$

Die Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist also proportional der Intensität des Stromes, proportional der durch den Contact mit der Röhrenwand erzeugten elektromotorischen Kraft, umgekehrt proportional der Leitfähigkeit der Flüssigkeit und dem Querschnitt des Rohres. Indess darf man nur das erste Gesetz als richtig anerkennen, da mit Aenderung der Flüssigkeit und der Röhrenweite nicht nur die Werthe ε , q und k sich ändern, sondern auch die Reibung der Flüssigkeit an den Röhrenwänden und in sich selbst, mithin die Constante C andere Werthe annimmt. Eine genauere Prüfung dieser Gesetze zeigt daher ihre Richtigkeit nur innerhalb gewisser Grenzen. — Die Bewegung der Flüssigkeit findet durch die Stromeswirkung nur an der Röhrenwand statt, da nur hier die Contactelektricität auftritt. Kann sich die Flüssigkeit frei bewegen und ist ihr Querschnitt nicht gross, so wird durch die Cohäsion auch die ganze Flüssigkeitsmasse mitbewegt. Ist aber ihre Bewegung als Ganzes gehemmt, so strömt die in einer bestimmten Richtung an der Röhrenwand bewegte Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung durch die Röhrenaxe zurück ¹⁾.

Die Bewegung der in den Flüssigkeiten suspendirten Theilchen erklärt sich nach derselben Formel wie oben, nur müssen wir statt ε die in den Theilchen durch den Contact mit der Flüssigkeit erregte Elektrizitätsmenge ε_1 setzen, welche meist gleichartig ist mit der den Glaswänden durch den Contact mit der Flüssigkeit mitgetheilten Elektrizität und so meist ein Wandern der Theilchen in entgegengesetzter Richtung, wie das der Flüssigkeit an den Röhrenwänden und in ihrer nächsten Nähe, veranlasst. Ihre Geschwindigkeit muss daher ebenfalls proportional der Stromintensität und der elektromotorischen Kraft des Contactes, umgekehrt proportional der Leitfähigkeit der Flüssigkeit sein. Indess treten hier dieselben Störungsursachen wie oben auf, welche eine vollständige Prüfung dieser Gesetze nicht gestatten. Auch hier bewegen sich die Theilchen, je nachdem sie durch den Contact mit der Flüssigkeit positiv oder negativ werden, zur negativen oder positiven Elektrode hin.

Im Wasser scheinen alle Körper durch Contact negativ elektrisch zu werden, wie auch bei der Reibung an den verschiedensten Körpern

¹⁾ Quincke hat beobachtet, dass das Glas an den Röhrenwänden beim Durchleiten des Stromes durch das in der Röhre enthaltene Wasser viel schneller aufgelöst wird, als wenn man das Wasser nur mechanisch durch die Röhre presst; weil durch den Strom die unmittelbar an der Röhrenwand befindlichen, mit Glas gesättigten Wassertheile fortgeführt werden, während sie beim mechanischen Hindurchpressen des Wassers in Folge der Adhäsion daselbst verbleiben.

das Wasser sich positiv elektrisch ladet. Auch fand Quincke selbst, als er einen Condensator aus einer mit nassem Fliesspapier bedeckten und einer mit Braunsteinpulver bestrichenen Glasplatte construirte, welche in der Luft in einem kleinen Abstände einander parallel aufgestellt waren, dass bei Verbindung beider mit einem durch Wasser getränktes Fliesspapier und Prüfung der Wasserplatte an einem Hankel'schen Elektroskop sich letztere positiv ladet. — In ähnlicher Weise wird Alkohol durch Reibung an festen Körpern schwächer positiv elektrisch als Wasser; seine Fortführung durch den Strom in Glasröhren ist schwächer als die des Wassers. Dagegen wird Terpentinöl durch die Reibung mit den meisten festen Körpern negativ elektrisch ¹⁾; es wandert durch den Strom in Glasröhren in entgegengesetzter Richtung wie Wasser.

- 1213** Für diese Erklärung spricht auch das folgende, den betrachteten Wanderungen analoge, von Poggendorff ²⁾ beobachtete Phänomen. Eine etwa 9 mm weite, 83 cm lange Glasröhre, welche an beiden Enden auf etwa 2,7 cm Länge aufrecht gebogen ist, ist durch langes Auskochen des darin enthaltenen Quecksilbers völlig luftleer gemacht und zugeschmolzen (bei der Bewegung leuchtet sie durch die Reibung des Quecksilbers). In ihre aufrechten Enden sind Platindrähte eingeschmolzen. Bildet das Quecksilber einen Faden von etwa 10 cm Länge, der indess die Röhre nicht in ihrem ganzen Querschnitt ausfüllt, und verbindet man die Platindrähte mit den Elektroden der Holtz'schen Elektrisirmaschine, so verlängert sich der Quecksilberfaden gegen die positive Elektrode hin, sein hinteres Ende schiebt sich nach und so wandert der Faden unter oscillatorischen Zuckungen zur positiven Elektrode. Selbst bei Einschaltung bedeutender Widerstände in den Schliessungskreis findet diese Wanderung noch statt. Das Quecksilber wird hier durch Contact mit dem Glase negativ und so zur positiven Elektrode hin bewegt.

- 1214** Genauere Betrachtungen und Berechnungen hierüber hat von Helmholtz angestellt ³⁾.

Wird durch eine Flüssigkeit in einem Rohre ein Strom geleitet, durch welchen ein elektrisches Gefälle erzeugt wird, so bewegt sich die durch den Contact mit der Wand positiv geladene Wandschicht mit fort, wobei sie durch Reibung die inneren Theile der Flüssigkeit mitnimmt.

¹⁾ Faraday, Exp. Res. Ser. XVIII, §. 108, 1843. — ²⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 131, 635, 1867; Monatsber. der Berl. Akad. 6. Juni 1867. — Eine andere nicht wohl annehmbare Theorie der elektrischen Endosmose ist von Weiske (Pogg. Ann. 103, 485, 1858) aufgestellt. — Raoult (Compt. rend. 36, 826, 1853) will die ungleich schnelle Wanderung der Ionen und die elektrische Endosmose auf eine förmliche Elektrolyse der Verbindung des gelösten Salzes mit dem Lösungsmittel und auf die Volumenveränderungen zurückführen, welche der Elektrolyt an den Elektroden durch diesen Process und die übrigen Abscheidungen der Ionen daselbst erleiden soll. Es ist nicht wohl abzusehen, wie sich hieraus der Einfluss der Concentration auf beide Phänomene ergeben soll. — ³⁾ von Helmholtz, Wied. Ann. 7, 351, 1879.

Wird umgekehrt die Flüssigkeit durch einen hydrostatischen Druck nach der einen Seite durch ein mit Flüssigkeit gefülltes Rohr gepresst, so werden auch die inneren Theile der Grenzschrift fortbewegt. So lange sie sich der Wand parallel im Rohre bewegen, bleibt ihr elektrisches Gleichgewicht bestehen; trennen sie sich an der Ausflusstelle von der Wand, so tritt ihre positive Elektricität mehr oder weniger frei hervor.

Wir betrachten nach diesen Principien zuerst die elektrische 1215
Endosmose.

$$X = -\varepsilon \partial \varphi / \partial x = \varepsilon I w / Q.$$
$$X - \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\varepsilon I w}{Q} - \frac{P}{L} = -k^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) = -k^2 \Delta^2 u.$$
$$\bar{u} = l \frac{\partial u}{\partial N} 2)$$

Zerlegt man u in $u_0 + u_1$, so dass:

$$\frac{P}{L} = k^2 \Delta^2 u_0, \quad - \frac{\varepsilon I w}{Q} = k^2 \Delta^2 u_1, \quad \bar{u}_0 = l \frac{\partial u_0}{\partial N}, \quad \bar{u}_1 = l \frac{\partial u_1}{\partial N}$$

ist, so ist dadurch die Differentialgleichung erfüllt und u_0 ist die Geschwindigkeit der Flüssigkeit durch den hydrostatischen Druck allein, u_1 durch den elektrischen Antrieb allein. Da ferner $-4\pi\varepsilon = \Delta^2 \varphi$ ist, so folgt:

$$0 = \Delta^2 \left(\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{I w} u_1 \right).$$

Da aber u_1 bei constanter Intensität von x unabhängig, φ von x linear abhängig sein muss, so folgt:

$$\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{I w} u_1 = C - \frac{x Q}{I w} + by + cz,$$

wo C, b, c Constante sind.

An der Grenzfläche ist, da $\bar{u}_1 = l \cdot \partial u_1 / \partial N$ ist:

$$\varphi_a - l \frac{\partial \varphi}{\partial N} = C - \frac{x Q}{I w} + (\bar{b}y + \bar{c}z) - \left(b \frac{\partial y}{\partial N} + c \frac{\partial z}{\partial N} \right).$$

φ_a hat am ganzen Umfang des Rohres, falls die Dicke der Doppelschicht gegen den Krümmungshalbmesser daselbst verschwindet, den gleichen Werth, der also nicht von y und z abhängt; in der letzten Gleichung muss also $b = c = 0$ sein.

Ferner ist in der Mitte des Rohres $\varepsilon = 0$, also ist dort zu setzen:

$$\varphi_i = - \frac{x Q}{I w}; \text{ daher } \varphi_a - \varphi_i - l \frac{\partial \varphi}{\partial N} = C$$

und

$$\frac{4\pi k^2 Q}{I w} u_1 = \varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}.$$

Der Werth $\varphi_i - \varphi_a$ kann als das elektrische Moment der Doppelschicht bezeichnet werden.

Ist keine hydrostatische Druckdifferenz an den Enden des Rohres thätig, so wird $u_0 = 0$ und, wenn die Dicke der elektrischen Schicht, innerhalb welcher u_1 kleiner ist, sehr gering ist, u_1 im ganzen Rohre constant. Dann ist die gesammte durch jeden Querschnitt des Rohres fließende Flüssigkeitsmenge:

$$U_1 = \frac{w I}{4\pi k^2} \left(\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N} \right) = \frac{Q E}{4\pi L k^2} \left(\varphi_i + \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N} \right),$$

wo $E = w I L / Q$ die an den Enden der Röhre wirkende Potentialdifferenz ist. Der erste Werth enthält die Durchmesser der Röhre, der zweite den Leitungswiderstand der Flüssigkeit nicht.

Ist keine Gleitung vorhanden, so ist $l \cdot \partial \varphi / \partial N = 0$.

Die erste Formel zeigt, übereinstimmend mit den Versuchen über 1216 die Durchströmung von Flüssigkeiten durch Thonwände, dass die durch einen Strom von gegebener Intensität durch die Wand getriebene Flüssigkeitsmenge von der Dicke derselben unabhängig ist. Da bei einer n mal so grossen Thonwand und gleichbleibender Gesamttintensität I des Stromes in jeder Pore derselben die Intensität nur I/n ist, aber n mal so viel Poren vorhanden sind, so muss auch die Menge der Flüssigkeit von der Oberfläche der Thonwand unabhängig sein.

Misst man I z. B. durch Abscheidung von Kupfer in einem Kupfer- 1217 vitriolvoltameter, ebenso w , reducirt die betreffenden Werthe auf Siemens-Daniell-Einheiten, und bestimmt ebenso k , so erhält man nach meinen Versuchen, bei denen freilich auf diese absoluten Bestimmungen nicht besonderer Werth gelegt wurde, wenn c der Gehalt der Lösungen in 1000 ccm in Milligrammen Metall, w der specifische Widerstand gegen das Platin gleich 0,001 ist:

	H_2SO_4			$CuSO_4 + 5 aq.$		
c	76,56	47,36	149,38	97,544	89,125	
w	1790 Cu	2893	2247	3076	3258	
$\varphi_i - \varphi_a$	1,667 D	1,677	2,408	1,873	2,214	
	$Cu(NO_3)_2$			$AgNO_3$		
c	82,26	71,85	64,04	42,01	79,74	79,46
w	1434	1559	1695	2409	1876	1878
$\varphi_i - \varphi_a$	0,5665	0,5661	0,6917	0,7009	1,626	1,744
					2,538	

Die Potentialdifferenzen $\varphi_i - \varphi_a$ steigen also kaum über 2,5 Daniells und nehmen, ausser beim Kupfervitriol, mit wachsender Concentration ab.

Aus den Versuchen von Freund folgen (§. 1196) nach Dorn ¹⁾ für Zinkvitriollösungen bei Umrechnung der in elektromagnetischem Maasse gemessenen Intensitäten in elektrostatische Einheiten durch Multiplication mit $v = 28,565 \cdot 10^{10}$ und der in Quecksilbereinheiten gemessenen Leitfähigkeiten in die entsprechenden mechanischen Einheiten durch Division mit $1,1704 \cdot 10^{-8}$, wobei die elektromotorische Kraft eines Daniell (11,71 Siemens-Weber) in elektromotorischem Maasse 0,3915 ist, die Werthe $\varphi_i - \varphi_a$ in Daniell's:

c	9,22	14,42	17,76	25,72
$\varphi_i - \varphi_a$	1,139	1,334	1,543	2,503

Hier nimmt die Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$ mit wachsender Concentration zu.

Die Drucksteigerung durch elektrische Differenz in einem 1218 Rohr mit kreisförmigem Querschnitt ergiebt sich durch die analoge Berechnung.

¹⁾ Dorn, Wied. Ann. 10, 70, 1880.

Die Gleichungen

$$\frac{P}{L} = 2^2 f^2 u_n \quad u_n = r \frac{du}{dr}$$

nehmen, wenn R der Radius der Röhre ist

$$u_n = \frac{P}{4k^2 L} (r^2 - R^2) = \frac{PR}{2Lk^2}$$

ist das Gesamtvermögen der inneren jeden Querschnitt derselben Flüssigkeit

$$U_1 = - \frac{4PR^2}{2k^2 L} = - \frac{\pi PR^2}{2k^2 L}$$

Drückt der horizontale Druck einen viel Flüssigkeit U_1 rückwärts, wie durch die elektrische Potentialdifferenz vorwärts getrieben wird (U_2), so ist $U_1 + U_2 = 0$, also:

$$- \frac{\pi P}{2Lk^2} (R^2 - 4R^2) = \frac{R^2 E}{4k^2 L} (\varphi_1 - \varphi_2 = l \frac{d\varphi}{dN}) = 0$$

oder, wenn die Gleitung verschwindet:

$$\frac{\pi}{2} PR^2 = E (\varphi_1 - \varphi_2) l$$

Die Steighöhe ist also der Potentialdifferenz an den Enden des Rohres proportional, wie auch aus meinen Versuchen folgt. Sie ist ferner umgekehrt proportional dem Quadrate des Röhrendurchmessers, wie Quincke gezeigt hat. Aus den Beobachtungen des letzteren folgt:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 3.9347 \text{ Daniells.}$$

Auch die Resultate für ringförmige Röhren schliessen sich direct den Berechnungen an.

1219 Die von Quincke studirte Fortführung des Wassers durch Entladungen der Leydener Flasche folgt aus denselben Principien.

Sind die Drucke am Anfang und Ende des Rohres P_1 und P_2 , so ist die durch den Querschnitt in der Zeiteinheit hindurchströmende Flüssigkeitsmenge U_{12} gegeben durch die Gleichung:

$$U_{12} = \frac{P_1 - P_2}{W_{12}}$$

wo $W_{12} = 8k^2 L \pi R^4$ den Reibungswiderstand im Rohre bezeichnet.

In das Rohr seien an zwei Stellen (2) und (3) Platindrähte eingesetzt, durch welche die Entladung hindurchgeht; bei (1) taucht das Rohr in ein weiteres Glasgefäss, bei (4) endet die Flüssigkeitssäule. Die Drucke an den vier Stellen seien P_1, P_2, P_3, P_4 , die Werthe $8k^2 L \pi R^4$ seien für die einzelnen Röhrentheile mit W_{12} , u. s. f. bezeichnet.

Die durch die einzelnen Theile des Rohres fließenden Mengen U_{12}, U_{23}, U_{34} sind den durch das betreffende W dividirten Druckdifferenzen

proportional, wozu in dem Theile (2 3) noch die durch die Elektrizität beförderte Flüssigkeitsmenge $Iw(\varphi_i - \varphi_a)/4\pi k^2$ kommt. Da durch alle Röhrentheile gleiche Flüssigkeitsmengen strömen müssen, so ist:

$$\frac{P_1 - P_2}{W_{12}} = \frac{P_2 - P_3}{W_{23}} + \frac{Iw}{4\pi k^2} (\varphi_i - \varphi_a) = \frac{P_3 - P_4}{W_{34}}.$$

Bei den Versuchen von Quincke war $P_1 = P_4$. Dann wird:

$$U_{23} = - \frac{W_{12} + W_{34}}{W_{12} + W_{23} + W_{34}} \cdot \frac{Iw(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi k^2},$$

so dass im Inneren des Röhrentheils (2 3) der Strom dem an seiner Oberflächenschicht und in den Enden (1 2) und (3 4) entgegenläuft; entsprechend den Versuchen von Quincke mit suspendirten festen Theilchen.

Setzt man die bei der Entladung hindurchgegangene Elektrizitätsmenge $\int Idt = M$, so wird:

$$\int U_{34} dt = \frac{W_{23}}{W_{12} + W_{23} + W_{34}} \cdot \frac{Mw(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi k^2}.$$

Wie bei den Versuchen von Quincke ist also die Verschiebung am Ende (4) der entladenen Elektrizitätsmenge proportional und nimmt proportional mit dem Widerstande zu.

Bei drei Platinelektroden 2, 5, 3 ergibt sich direct die Verschiebung H bei gleichen Elektrizitätsmengen $H_{25} + H_{53} = H_{23}$.

Bei verschieden weiten Röhrentheilen (2 5) und (5 3) sollten die Fortführungen der vierten Potenzen ihrer Radien R proportional sein; die Versuche gaben in Folge ungleicher Reibungen keine genauere Uebereinstimmung.

Wird in dem Röhrentheil (3 4) durch Einlegen von Glasfäden der Widerstand $W_{(34)}$ vermehrt, so nimmt entsprechend der Formel und Quincke's ¹⁾ Versuchen die übergeführte Flüssigkeitsmenge ab, werden sie in (2 3) eingelegt, so nimmt sie zu.

Ein suspendirtes Theilchen in der Flüssigkeit ladet sich ebenfalls der Flüssigkeit entgegengesetzt. Mit seiner Flüssigkeitshülle zusammen kann es also durch den elektrischen Strom nicht verschoben werden; der Schwerpunkt der ganzen Masse bleibt unverändert; wohl aber kann sich das Theilchen in der Flüssigkeit verschieben, wobei seine Bewegung in der Richtung des negativen Stromes zeigt, dass es negativ geladen ist. Indem das verschobene Theilchen in Folge der Leitung der Flüssigkeit bald wieder seinen früheren elektrischen Gegensatz gegen die Flüssigkeit erhält, wandert es bei fortdauerndem Strome weiter. Die Geschwindigkeit der Theilchen gegen das Wasser ist bei ihrer relativen Kleinheit

¹⁾ Quincke, Pogg. Ann. 113, 168, 1861.

der Dichtigkeit, bzw. bei gleichem Querschnitt der Intensität des Stromes proportional, wie auch Quincke gezeigt hat.

1221 In ähnlicher Weise lassen sich die Gesetze der Strömungsströme ableiten.

Ist die Dichtigkeit der Elektrizität in der Flüssigkeit im Abstände N von der Wand der Röhre gleich ε , die Geschwindigkeit u der Flüssigkeit an der Wand gleich Null, so ist sie in der Entfernung N nahezu gleich $N \cdot \partial u / \partial N$, und die durch das Flächenelement ds in der Zeiteinheit geführte Elektrizitätsmenge:

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial N} N ds dN.$$

Da $\varepsilon = 1/4 \pi \cdot \partial^2 \varphi / \partial N^2$ ist, so folgt zunächst bei der Integration nach N :

$$\int \varepsilon N dN = - \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \frac{\partial^2 \varphi}{\partial N^2} N dN = \frac{1}{4\pi} (\varphi_i - \varphi_a)$$

und die gesammte durch den Querschnitt des Rohres geführte Elektrizitätsmenge:

$$M_0 = \frac{1}{4\pi} (\varphi_i - \varphi_a) \int \frac{\partial u}{\partial N} ds = - \frac{PQ}{4\pi k^2 L} (\varphi_i - \varphi_a),$$

wo, wie oben, P , Q , L , k^2 die Druckdifferenz an den Enden, den Querschnitt, die Länge des Rohres und die Reibungsconstante bezeichnen. Die letzte Formel folgt aus den Entwicklungen von Green, nach dessen Sätzen:

$$\int \frac{\partial u}{\partial N} ds = - \int \Delta^2 u dy dz = - \frac{PQ}{k^2 L}.$$

Wirkt ausserdem an den Enden des Rohres eine Potentialdifferenz E , so führt diese durch das Rohr in der Zeiteinheit die Elektrizitätsmenge $M_1 = EQ/wL$.

Fliesst der Elektrizitätsstrom durch das Rohr, so ist Gleichgewicht, wenn:

$$M_0 + M_1 = 0, \text{ d. h. } E = w \frac{P}{4\pi k^2} (\varphi_i - \varphi_a)$$

ist.

Die durch die Strömung erzeugte Potentialdifferenz ist also der Druckdifferenz an den Enden des Rohres und dem specifischen Widerstande der Flüssigkeit proportional, aber unabhängig von der Länge und der Grösse und Gestalt des Querschnittes.

Dieses Resultat stimmt für Thondiaphragmen mit den Versuchen Quincke's über die Diaphragmenströme, wobei die Wand als Nichtleiter anzusehen ist. Bei leitenden Wänden treten selbstverständlich andere Bedingungen ein.

Soweit man den Widerstand und die Reibungsconstante der Flüssigkeiten berechnen kann, folgt aus diesen Versuchen für Kochsalzlösungen:

	$\frac{1}{2}$ Proc. NaCl	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{40}$	Wasser
$\varphi_i - \varphi_a$	14,56 (?)	2,74	1,98	1,42 bis 0,14

Die Werthe ($\varphi_i - \varphi_a$) liegen also den aus der Fortführung der Flüssigkeiten durch den Strom berechneten nahe.

Für Röhren, welche dem Poiseuille'schen Gesetze folgen, ergibt sich die Unabhängigkeit der Potentialdifferenz E von der Länge und dem Querschnitt der Röhre aus den Versuchen von Haga, Clark und Dorn, ebenso die Proportionalität von E mit dem Druck.

Verbindet man zwei Elektroden in einem cylindrischen Rohre, welches dem Poiseuille'schen Gesetze folgt, durch eine zweite Leitung, ein Galvanometer, so ergibt sich die Ausflussmenge $U = \frac{1}{2} A \pi r^4$, wo A eine Constante ist. Die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist also $(u) = \frac{1}{2} A r^2$. So ist auch $\partial u / \partial N = 2 A r = 4 (u) / r$, d. h. die durch jeden Querschnitt in der Zeiteinheit fließende Elektrizitätsmenge ist:

$$M_0 = 2 (u) (\varphi_i - \varphi_a),$$

wonach die Intensität des Stromes von den Dimensionen des Rohres unabhängig und nur der mittleren Geschwindigkeit der Flüssigkeit proportional ist.

Bei Röhren, welche dem Poiseuille'schen Gesetze nicht folgen, treten viel complicirtere Verhältnisse ein. Daher können auch bei solchen Röhren die Versuche, z. B. von Edlund, keine Uebereinstimmung mit der oben entwickelten Theorie zeigen ¹⁾.

Die durch ein cylindrisches Capillarrohr von einem Strom J fort- 1222
geführte Menge U einer incompressiblen Flüssigkeit ist nach H. von Helmholtz (§. 1215):

$$U = w J (\varphi_i - \varphi_a) / 4 \pi k^2$$

¹⁾ Eine ausführliche Berechnung dieser Erscheinungen unter der Annahme, dass der feste Körper zwar einen sehr grossen, aber nicht unendlichen Widerstand dem Gleiten entgegensetzt, s. Lamb, Phil. Mag. [5] 25, 52, 1888; Beibl. 11, 272. Die Resultate unterscheiden sich von denen von v. Helmholtz nur durch einen Factor l/d , wo l eine lineare Grösse ist, welche die Gleitung misst, d der Abstand der Platten eines Luftcondensators ist, der dem durch die gegenüberstehenden Oberflächen des festen und flüssigen Körpers dargestellten Condensator äquivalent ist. Die Bewegung einer Flüssigkeit in einer Röhre, durch welche ein Strom geleitet wird, ist dann dieselbe, wie wenn eine sehr dünne Wandschicht von der Dicke l durch eine Flüssigkeitsschicht ersetzt wäre. Ist z. B. beim Contact einer Kupfervitriollösung mit einer Thonwand die Potentialdifferenz zwischen beiden nach v. Helmholtz $E = 1,77 D$ (Daniell), so ist nach der neuen Annahme $El/d = 1,77 D$. Da l und d nicht bekannt sind, so ist E nicht zu bestimmen; ist aber l ein hinlänglich grosses Multiplum von d , so könnte die Erscheinung auch bei sehr kleinen Werthen von E/D eintreten. d ist von molecularer Grössenordnung, also kann l auch so klein sein, dass es auf den Durchfluss von Flüssigkeiten durch Capillarrohren keinen irgend merklichen Einfluss hat.

und die Potentialdifferenz V beim Durchgiessen der Flüssigkeit durch einen Druck P durch die Röhre nach Denselben (§. 1221)

$$V = w P (\varphi_i - \varphi_a) / 4 \pi k^2,$$

wo w der specifische Widerstand, k^2 die innere Reibungsconstante der Flüssigkeit, $\varphi_i - \varphi_a$ die Potentialdifferenz im Inneren und an der Rohrwand in der Flüssigkeit ist.

Werden die beiderseitigen Beobachtungen an demselben Apparat ausgeführt, so dass w , k^2 , $\varphi_i - \varphi_a$ in beiden Fällen gleich sind, so folgt:

$$U/J = V/P.$$

Dieselbe Gleichung ergibt sich bei Annahme einer Gleitung der Flüssigkeit an den Wänden.

- 1223 Die Richtigkeit dieser Gleichung ist von Saxén¹⁾ geprüft worden. Der Apparat bestand im Wesentlichen aus zwei mit einem weiten, horizontalen Tubulus versehenen, 130 mm hohen und 53 mm weiten Glasflaschen, welche unter Zwischenschaltung einer porösen, wiederholt mit Wasser ausgekochten, längere Zeit in der zu untersuchenden Flüssigkeit aufbewahrten Thonplatte von 39 mm Durchmesser mit den Tubulis luftdicht an einander gekittet wurden. Die Flaschen wurden mit der Flüssigkeit gefüllt. Ihre Glasstopfen trugen Hähne, die mit horizontalen, spitz auslaufenden Ausflussröhren versehen waren, sowie eingeschliffene Glasröhren, in welche die aus dem in der Flüssigkeit befindlichen Metall bestehenden Elektroden mit Korken und schwarzem Siegellack eingekittet waren. Die beim Durchleiten eines Stromes von bekannter Stärke ausfliessende Flüssigkeitsmenge wurde aufgefangen und gewogen.

Der Reductionsfactor des zur Messung der Stromstärke benutzten Glocken-Galvanometers war mit Hülfe eines Silbervoltameters bestimmt. Bei den Versuchen wurden 35 (Daniell'sche) Gravitations-Elemente verwendet. Die Messungen wurden bei wechselnder Stromrichtung angestellt, nachdem vorher durch Saugen an der einen, vorläufig leeren Flasche, während die andere gefüllt war, die Luft aus der Thonplatte verdrängt und darauf erst der ganze Apparat gefüllt war.

Ausserdem waren die Flaschen mittelst Glasröhren mit Hähnen mit Waschflaschen verbunden, die bezw. mit einer Quecksilberluftpumpe und mit der Luft in Verbindung gesetzt werden konnten. Durch einen Vierweghahn konnte die Verbindung umgekehrt werden. Die Drucke wurden dabei an einem Manometer mittelst des Kathetometers abgelesen. Sie betrugen etwa 30 bis 40 mm Quecksilber. Die hierdurch beim Durchfliessen der Flüssigkeit erhaltenen Potentialdifferenzen E an den Elektroden wurden nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode mit der eines Normal-Daniells verglichen. Die Versuche geschahen bei wechselnder Richtung des Druckes.

¹⁾ Saxén, Wied. Ann. 47, 46, 1892.

Durch die Thonplatten wurden vor den definitiven Versuchen mittelst des Druckapparates die Flüssigkeiten hindurchgesogen, um zu constatiren, dass die hindurch gegangenen Mengen proportional den Druckdifferenzen waren.

Mit Wasser ergaben die Versuche wegen des grossen Einflusses geringer Verunreinigungen nicht ganz sichere Resultate, wohl aber bei verdünnten Salzlösungen.

Sind T die Zeiten des Durchfliessens des Stromes in Secunden, so ergab sich z. B. im Mittel für verschiedene Lösungen:

	P	$10^6 V$	J	U	T	U/J	V/P
$\text{ZnSO}_4 + 7 \text{ aq. } \frac{3}{4} \text{ Proc.}$	34,7	4,93	228,4	1,531	1208.	0,3768	0,3698
" "	39,6	5,18	232,0	1,653	1259	0,3866	0,3862
" 1 Proc.	26,1—42,6	4,543—4,496	228	1,425	1214	0,3501	0,3377
" "	34,7—57,5	—	231,1	1,410	1214	0,3420	0,3499

und weiter:

	U/J	V/P		U/J	V/P
$\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq. } 1 \text{ Proc.}$	0,3850 ¹⁾	0,3852	2 Proc.	0,2329	0,2371
$\text{CdSO}_4 + \frac{1}{2} "$	0,5823 ²⁾	0,5800	1 "	0,1159	0,1152

Die Werthe U/J und V/P stimmen also bei den verschiedenen Salzen sehr gut mit einander überein.

¹⁾ Mittel aus drei sehr nahe gleichen Reihen. — ²⁾ Mittel aus zwei Reihen.

Zusätze und Berichtigungen.

Seite 111,	Zeile 9	von unten:	statt „ Q_1 “	lies „ Q^2 “.
„ 111,	„ 8	„ „	statt „ M “	lies „ Q “.
„ 197,	„ 7	„ oben:	statt „beiderseits u. figde.“	lies „zweier auf ein- ander folgender Zink-Kupfer- und Kupfer-Zink- contacts auf; der Condensator ladet sich ebenso“.
„ 268,	„ 8	„ unten	einzufügen:	vergl. auch die Stromwender S. 414, 417 und a. a. O.
„ 444,	„ 23	„ oben	einzufügen hinter „fließt“:	Für die Bestimmungen des Widerstandes von Elektrolyten ist dies zuerst von F. Kohlrausch geschehen.
„ 473.	„ 4	„ unten:	statt „29,307 Proc.“	lies „von 0 bis 1^0 um 0,377 Proc. ab“.
„ 474,	„ 1	„ oben:	statt „41,5 Proc.“	lies „0,378 Proc.“.
„ 478,	„ 19	„ „	statt „—“	lies „6,3“.
„ 483,	„ 8	„ unten:	statt „ $\lambda = 1 - at + ct^2$ “	lies „ $\lambda = \lambda_0 (1 - at + ct^2)$ “.
„ 527,	„ 2	„ „	statt „1888“	lies „1882“.
„ 539,	„ 1	„ „	statt „1886“	lies „1888“.
„ 546,	„ 10	„ oben:	statt „17,9“	lies „179“.
„ 546,	„ 11	„ „	statt „0,0037“	lies „0,00307 der Leitfähigkeit bei 20^0 “.
„ 576,	„ 11	„ „	einzufügen:	wohl in Folge der aus dem ranzigen Fett der Luftpumpe in das Wasser gelangter Fett- säuren.
„ 593,	„ 3	„ „	statt „1877“	lies „1876“.
„ 600,	„ 26	„ „	statt „ein wenig“	lies „nur wenig“.
„ 665,	„ 7	„ unten:	statt „521“	lies „215“.
„ 975,	„ 10	„ oben:	statt „unabhängig“	lies „fast unabhängig“.
„ 975,	„ 12	„ „	statt „proportional“	lies „ungefähr proportional“.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Müller-Pouillet's **Lehrbuch der Physik und Meteorologie.**

Bearbeitet von

Dr. Leop. Pfaundler,

Professor der Physik an der Universität Innsbruck.

Drei Bände. Mit gegen 2000 Holzstichen, Tafeln, zum Theil in Farben-
druck, und einer Photographie. gr. 8. geh.

I. Band. Mechanik, Akustik. Neunte Auflage. Preis 12 *M.*

II. Band. Optik, Wärme.

(Neunte Auflage in Vorbereitung.)

III. Band. Elektr. Erscheinungen. Neunte Auflage. Preis 14 *M.* 40 *S.*

Der elektromagnetische Telegraph

in den Hauptstadien seiner Entwicklung und in seiner
gegenwärtigen Ausbildung und Anwendung, nebst einem Anhang
über den Betrieb der elektrischen Uhren.

Ein Handbuch der theoretischen und praktischen Telegraphie für Telegraphen-
beamte, Physiker, Mechaniker und das gebildete Publicum von

Dr. H. Schellen,

Director des Realgymnasiums zu Köln a. D., Ritter des Rothen Adler-Ordens III. Klasse
mit der Schleife, des Königlichen Hausordens von Hohenzollern, des Russischen St. Annen-
Ordens III. Klasse, des Oesterreichischen Franz-Joseph-Ordens und des
Ordens der Italienischen Krone.

Sechste gänzlich umgearbeitete, bedeutend erweiterte und den neuesten Zu-
ständen des Telegraphenwesens angepasste Auflage

bearbeitet von

Joseph Kareis,

Oberingenieur der Centralleitung für Post und Telegraphie im k. k. österreichischen
Handelsministerium.

Mit 813 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 30 *M.*

Die internationalen absoluten Maasse insbesondere die **electrischen Maasse**

für Studierende der Electrotechnik in Theorie und Anwendung dar-
gestellt und durch Beispiele erläutert von

Dr. A. von Waltenhofen,

K. K. Regierungsrathe und Professor etc. an der technischen Hochschule in Wien.

Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 15 eingedruckten
Figuren. gr. 8. geh. Preis 6 *M.*

Einleitung in die theoretische Physik.

Von **Viktor von Lang,**

Professor der Physik an der Universität Wien.

Zweite umgestaltete und vermehrte Auflage.

Mit 126 Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 20 *M.*

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Fünf Bände. Mit Holzstichen und 1 farbigen Tafel. gr. 8. geh.

Erster Band: Physikalische und theoretische Chemie. Bearbeitet von Prof. Dr. A. Horstmann, Prof. Dr. H. Landolt und Prof. Dr. A. Winkelmann. Dritte, gänzlich umgearbeitete Auflage des in den früheren Auflagen von Buff, Kopp und Zammerlin bearbeiteten Werkes. In 3 Abtheilungen.

Erste Abtheilung. Physikalische Lehren von Dr. A. Winkelmann, Professor der Physik an der Akademie Hohenheim. Preis 13 M

Zweite Abtheilung. Theoretische Chemie einschliesslich der Thermochemie von Dr. A. Horstmann, Professor an der Universität Heidelberg. Preis 13 M

Zweiter Band: Anorganische Chemie. Neu bearbeitet von Professor Dr. A. Michaelis. Fünfte umgearbeitete Auflage. In 4 Abtheilungen. Preis 110 M

Dritter bis fünfter Band: Organische Chemie.

Dritter Band. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Von Professor Dr. Ernst von Meyer. Preis 17 M

Vierter Band. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Von Professor Dr. Ernst von Meyer. In 3 Abtheilungen. Preis 24 M

Fünfter Band. Bearbeitet von Prof. Dr. E. von Meyer und Prof. Dr. A. Weddige in Leipzig und Prof. H. von Fehling in Stuttgart. In 2 Abtheilungen. Herabgesetzter Preis 16 M

Gorup-Besanez' Lehrbuch der Chemie

für den Unterricht auf Universitäten, technischen Lehranstalten
für das Selbststudium.

In drei Bänden. gr. 8. geh.

Erster Band: Anorganische Chemie. Siebente Auflage, neu bearbeitet von Albrecht Rau. Mit zahlreichen eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. Preis 12 M

Zweiter Band: Organische Chemie. Sechste Auflage, neu bearbeitet von Dr. Hermann Ost, Privatdocent der Chemie an der Universität Leipzig. Mit Holzstichen. Preis 12 M

Dritter Band: Physiologische Chemie. Vierte, vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Von Professor Dr. E. F. v. Gorup-Besanez. Mit einer Spectraltafel im Texte und drei Tafeln in Holzschnitt, den Münchener Respirations-Apparat darstellend. Preis 19 M

Anleitung zum Experimentir bei Vorlesungen über anorganische Chemie.

Zum Gebrauch an Universitäten und technischen Hochschulen,
beim Unterricht an höheren Lehranstalten von

Dr. Karl Heumann,

Professor am eidgenössischen Polytechnicum zu Zürich.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 322 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 16 M

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

D a s L i c h t.

Sechs Vorlesungen, gehalten in Amerika im Winter 1872—1873 von

John Tyndall,

Professor der Physik an der Royal Institution zu London.

Autorisirte deutsche Ausgabe herausgegeben durch

Gustav Wiedemann.

Mit Holzstichen und einem Portrait von Thomas Young. 8. geh. Preis 6 *M*

D e r S c h a l l.

Acht Vorlesungen, gehalten in der Royal Institution von Grossbritannien

von John Tyndall,

Professor der Physik an der Royal Institution zu London.

Autorisirte deutsche Ausgabe herausgegeben durch

H. Helmholtz und G. Wiedemann.

Zweite Auflage. Mit Holzstichen. 8. geh. Preis 6 *M*

D i e W ä r m e

betrachtet als eine Art der Bewegung von

John Tyndall,

Professor der Physik an der Royal Institution zu London.

Autorisirte deutsche Ausgabe, herausgegeben durch **H. Helmholtz**
und **G. Wiedemann** nach der fünften Auflage des Originals.

Dritte Auflage. Mit Holzstichen und einer Tafel. 8. geh. Preis 9 *M*

Die mechanische Wärmetheorie.

Von R. Clausius.

Erster Band. Entwicklung der Theorie, soweit sie sich aus den beiden Hauptsätzen ableiten lässt, nebst Anwendungen. Dritte umgearbeitete und vervollständigte Auflage. gr. 8. geh. Preis 8 *M*

Zweiter Band. Anwendung der der mechanischen Wärmetheorie zu Grunde liegenden Principien auf die Elektrizität. Zweite umgearbeitete und vervollständigte Auflage des unter dem Titel „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie“ erschienenen Buches. gr. 8. geh. Preis 6 *M* 40 *S*

Dritter Band. Entwicklung der besonderen Vorstellungen von der Natur der Wärme als einer Art der Bewegung. Zweite umgearbeitete und vervollständigte Auflage. Herausgegeben von Prof. Dr. Max Planck und Dr. Carl Pulfrich. gr. 8. geh. Preis 8 *M*

Die galvanischen Elemente

von Volta bis heute.

Eine gemeinfassliche Abhandlung nach der „*Traité élémentaire de la pile électrique*“ par **Alfred Niaudet.**

Deutsch bearbeitet und mit Zusätzen versehen von

W. Ph. Hauck.

Mit 95 Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 7 *M*

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Physikalisches Praktikum

mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen
Methoden von

Eilhard Wiedemann und Hermann Ebert.

Mit zahlreichen eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 9 *M*
In Leinen gebunden. Preis 10 *M*

Vorträge und Reden

von **Hermann von Helmholtz.**

(Zugleich dritte Auflage der „Populären wissenschaftlichen Vorträge“
des Verfassers.)

Zwei Bände. Mit Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 12 *M*
Gebunden. Preis 13 *M* 25 *S*

Inhalt:

Ueber Goethe's naturwissenschaftliche Arbeiten (1863). — Zusatz. — Ueber die Wechselwirkung der Naturkräfte und die darauf bezüglichen neuesten Ermittlungen der Physik (1864). — Anhang: Robert Mayer's Priorität. — Berechnungen. — Ueber die physiologischen Ursachen der musikalischen Harmonie (1867). — Ueber das Verhältniss der Naturwissenschaften zur Gesamtheit der Wissenschaften. Akademische Festrede (1862). — Ueber die Erhaltung der Kraft (1862). — Eis und Gletscher (1865). — Zusätze. — Die neueren Fortschritte in der Theorie des Sehens (1868). — I. Der optische Apparat des Auges. — II. Die Gesichtsempfindungen. — III. Die Gesichtswahrnehmungen. — Ueber das Ziel und die Fortschritte der Naturwissenschaft. Eröffnungsrede für die Naturforscherversammlung zu Innsbruck (1869). — Ueber das Sehen des Menschen (1866). — Ueber den Ursprung und die Bedeutung der geometrischen Axiome (1870). — Zusatz: Mathematische Erläuterungen. — Zum Gedächtniss an Gustav Magnus (1871). — Ueber die Entstehung des Planetensystems (1871). — Optisches über Malerei (1871 bis 1873). — I. Die Formen. — II. Helligkeitsstufen. — III. Die Farbe. — IV. Die Farbenharmonie. — Wirbelstürme und Gewitter (1875). — Das Denken in der Medicin (1877). — Anhang. — Ueber die akademische Freiheit der deutschen Universitäten (1877). — Die Thatsachen in der Wahrnehmung (1878). — Beilagen: I. Ueber die Localisation der Empfindungen innerer Organe. — II. Der Raum kann transcendental sein, ohne dass es die Axiome sind. — III. Die Anwendbarkeit der Axiome auf die physische Welt. — Die neuere Entwicklung von Faraday's Ideen über Elektrizität (1881). — Anhang: I. Berechnung der elektrostatischen Wirkung der elektrolytischen Ladungen von einem Milligramm Wasser. — II. Ueber ungesättigte Verbindungen. — Ueber die elektrischen Maasseinheiten nach den Berathungen des elektrischen Congresses, versammelt zu Paris 1881. — Zusatz. — Kritisches: I. Induction und Deduction. Vorrede zum zweiten Theile des ersten Bandes der Uebersetzung von W. Thomson's und Tait's „Treatise on Natural Philosophy“ (1873). — II. Ueber das Streben nach Popularisirung der Wissenschaft. Vorrede zur Uebersetzung von J. Tyndall's „Fragments of Science“ (1874). — Kritische Beilage: Zöllner contra Tyndall.

Elektricität und Magnetismus

von **Fleeming Jenkin.**

Mit besonderer Bewilligung des Autors ins Deutsche übertragen von
Dr. Franz Exner,

a. ö. Professor der Physik an der Universität zu Wien.

Mit Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 9 *M*

Die Elektricität in elementarer Behandlung.

Von **James Clerk Maxwell, M. A.**

Herausgegeben von **William Garnett, M. A.**

Ins Deutsche übertragen von **Dr. L. Graetz.**

Mit Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 4 *M* 50 *S*